

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 30 JUN 2000

WIPO

PC

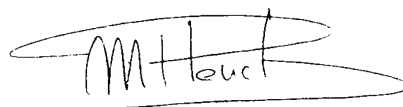
COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 JUIN 2000

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.A) OU B))

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 Paris Cedex 08
Telephone : 01 53 04 53 04 Télécopie 01 42 93 59 30

Reserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **15 JUIN 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9907552**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**
DATE DE DÉPÔT **15 JUIN 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET BALLOT-SCHNIT
7, rue Le Sueur
75116 PARIS

n° du pouvoir permanent **015126 FR** références du correspondant **01 40 67 11 99** téléphone

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire



demande initiale

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**NOUVEAU COPOLYMERE BIODEGRADABLE LINEAIRE, COMPOSITION
LE COMPRENANT, UTILISATIONS DU COPOLYMERE ET DE LA
COMPOSITION**

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

GEMPLUS

Forme juridique

**Société en
commandite par
Actions**

Nationalité (s)

France

Adresse (s) complète (s)

Pays

Avenue du Pic de Bertagne
Parc d'Activités de la Plaine de Jouques
13420 GEMENOS

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Paul BALLOT
N° 92-1009
Cabinet BALLOT-SCHNIT

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

[Signature]

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tel 01 53 04 53 04 - Télécopie 01 42 93 59 30

015126FR(FD)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

990 7552

TITRE DE L'INVENTION :

NOUVEAU COPOLYMERE BIODEGRADABLE LINEAIRE,
COMPOSITION LE COMPRENANT, UTILISATIONS DU
COPOLYMERE ET DE LA COMPOSITION

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

BALLOT Paul

CABINET BALLOT-SCHNIT

7, rue Le Sueur

75116 PARIS

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

LERICHE Christian

BOCCIA Henzi

LIHOUSIN Isabelle

Tous les trois domiciliés au :

CABINET BALLOT-SCHNIT

7, rue Le Sueur

75116 PARIS

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 15 Juin 1999

BALLOT Paul

N° 92-1009

[Signature]

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
5, 7, 13, 15, 19, 20				8-10-99	15 OCT. 1999 - V M

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

NOUVEAU COPOLYMERE BIODEGRADABLE LINEAIRE,
COMPOSITION LE COMPRENANT, UTILISATIONS DU COPOLYMERE
ET DE LA COMPOSITION

- 5 La présente invention se rapporte à un nouveau copolymère biodégradable linéaire, à une composition comprenant le copolymère, à différentes utilisations de ce copolymère et de cette composition, et à différents objets comprenant ce copolymère.
- 10 Il est notamment déjà connu du document WO 98/40434 des polymères composites pouvant se dégrader par voie biochimique. Ces polymères sont constitués d'une part d'un premier polymère à base de monomères d'acide lactique et, d'autre part d'une résine contenant un
- 15 polymère thermoplastique, de l'amidon structuré et un agent plastifiant.
- Malheureusement de tels polymères présentent l'inconvénient majeur de présenter de faibles propriétés mécaniques et thermiques. En effet, ces
- 20 polymères donnent des produits cassants du fait d'une mauvaise résistance aux chocs et d'une transition vitreuse T_g inférieure à 80°C .
- Il est encore connu du document US 5 446 078 un mélange biodégradable de polymères synthétiques et de polymères
- 25 d'origine naturelle.
- Les polymères synthétiques utilisés dans ce mélange sont choisis parmi des plastiques non biodégradables, tels que des polyoléfines, des caoutchoucs, du chlorure de polyvinyl. Ainsi, même si la présence de polymères
- 30 naturelles permet de biodégrader les plastiques non biodégradables, la vitesse de dégradation d'un tel mélange de polymère reste encore trop lente. Ce type de matériau présente encore trop d'inconvénients vis-à-vis du respect de l'équilibre écologique de
- 35 l'environnement.

Enfin on connaît encore un matériau polyester aliphatique thermoplastique, le polybutylèneglycolsuccinate, obtenu à l'issu d'une réaction chimique entre des glycols et des acides dicarboxyliques aliphatiques. Ce matériau est connu sous la marque commerciale « BIONOLLE » et, est vendu par la société Showa Highpolymer CO, LTD.

Or un tel matériau présente l'inconvénient d'avoir une masse molaire très élevée.

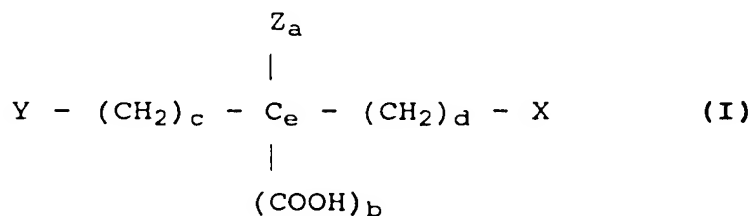
Par ailleurs, on a malheureusement déjà pu observé une diminution du caractère de biodégradabilité d'un bon nombre de matériaux connus pour l'être déjà, du fait de l'augmentation de leur masse moléculaire, de l'augmentation de l'état de cristallinité, ou encore de la réticulation importante des molécules de ces matériaux.

Cette diminution de biodégradabilité peut s'observer par exemple sur des polyesters de type semi aromatiques, et encore plus sur des polyesters aromatiques.

Les polyamides et les polyuréthanes aliphatiques présentent également des propriétés de biodégradabilité non négligables, mais qui restent encore inférieures à celles des polyesters.

Aussi il existe un besoin de disposer d'un nouveau copolymère aliphatique rapidement et parfaitement biodégradable, qui peut être obtenu facilement et, à moindre coûts, au moyen de procédés de polycondensation classiques de monomères.

L'invention a donc pour objet un nouveau copolymère comprenant au moins deux monomères identiques ou différents, la formule du monomère étant la suivante (I):



5

dans laquelle :

10 a) quand X et Y sont identiques, et représentent un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate,

alors au moins deux monomères ont des groupements X, Y susceptibles de réagir entre eux,

15 au moins un des monomères possèdent les caractéristiques suivantes :

$$a \geq 1$$

$$b \geq 1$$

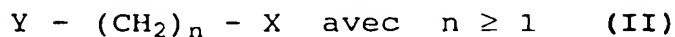
$$c + d \geq 0$$

20

$$e \geq 1 ,$$

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation,

25 les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :



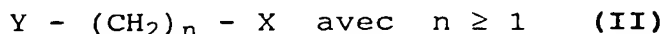
30 b) quand X et Y sont différents et représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate,

35 alors au moins un monomère comprend des groupements X, Y susceptibles de réagir entre eux,

au moins un des monomères possèdent les caractéristiques suivantes :

$$\begin{aligned} & a \geq 1 \\ 5 \quad & b \geq 1 \\ & c + d \geq 0 \\ & e \geq 1, \end{aligned}$$

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif
10 présent lors du processus de polymérisation, les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :

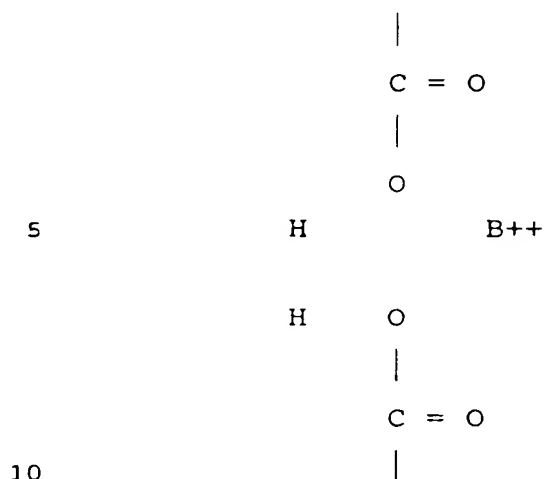


15 c) au moins un monomère de chaque type lorsque X et Y sont identiques ou différents, tels que définis précédemment, sont combinés de façon à ce que la stœchiométrie du rapport X / Y, calculée pour obtenir
20 une masse molaire et des extrémités déterminées, permette un allongement de la chaîne carbonée.

Ce nouveau copolymère présente l'avantage d'être biodégradable à 100% et de posséder plusieurs groupements OH et COOH tertiaires pendants sur toute la
25 longueur de la chaîne carbonée. La présence des groupements tertiaires acides pendants permet de modifier les propriétés physiques du copolymère du fait de la possibilité de former des liaisons ioniques et/ou hydrogènes. Ces nouvelles liaisons lui confèrent des
30 propriétés de réseaux plus ou moins réticulés.

Par ailleurs, les groupes acides mis en présence de cations monovalents, en encore mieux bivalents, permettent la création d'une structure ionique renforçante du type :

5



Enfin la présence d'oxydes, tels que MgO, lors du processus de polymérisation permet d'obtenir avec les groupements pendants du copolymère, des structures
 15 sensiblement de même nature que celles décrites précédemment.

Les liaisons formées entre les groupements pendants du copolymère selon l'invention et les ions et/ou oxydes permettent d'avoir une structure renforcée de type
 20 thermoplastique. Ce type de structure présente le grand avantage d'être totalement détruit lors d'une élévation en température du fait de transformations physico-chimiques.

Les liaisons ioniques et/ou hydrogènes sont par
 25 ailleurs connues pour pouvoir être plus facilement accessibles aux bactéries qui peuvent agir plus efficacement dans le lent processus de biodégradation, alors que les liaisons covalentes, présentes dans les polymères réticulés de l'art antérieur ont, quant à
 30 elles, une cinétique de biodégradation beaucoup plus lente, ce qui allonge d'autant la durée de dégradation. La variation des propriétés physico-chimiques du copolymère de l'invention, du fait de la création/suppression de liaisons ioniques et/ou

hydrogènes permet de l'utiliser dans des applications de nature totalement différente.

Un tel copolymère selon l'invention présente par ailleurs l'avantage d'avoir une cinétique de
5 biodégradation accélérée lorsqu'il est mélangé à un polymère naturel du type amidon associé ou non à du gluten.

L'amidon et le gluten (constitué essentiellement d'acides aminés et d'amidon) sont connus pour leur
10 caractère biodégradable. Ils sont encore connus pour être utilisés comme co-constituants de polymères de synthèse, et permettre ainsi une diminution du coût de revient et une augmentation de la synergie de la biodégradation de telle composition.

Enfin il est encore connu de devoir utiliser des
15 additifs permettant de rendre chimiquement compatibles l'amidon et/ou le gluten avec un polymère synthétique. Ces additifs comprennent des groupes acides ou anhydrides. Aussi l'utilisation de polymère tel que
20 celui de l'invention comprenant déjà des groupes COOH, et éventuellement OH, permet de réaliser des réactions chimiques de compatibilité sans aucune addition supplémentaire d'additifs de compatibilité.

Enfin un rapport stoechiométrique des monomères de
25 départ, différent de 1/1, permet d'obtenir une gamme de copolymère final présentant différentes masses moléculaires, et par conséquent différentes viscosités. La variation chimique des extrémités de chaînes et la variation du nombre de groupes pendants sur les
30 monomères permet d'utiliser différemment le copolymère de l'invention aussi bien par exemple comme adhésif que comme encre d'impression.

Un dernier intérêt de ce copolymère est qu'il présente un coût de revient total, nettement inférieur aux

copolymères biodégradables existant jusqu'ici. Il est d'environ de 35 à 50% inférieure en coût.

Le copolymère de l'invention est obtenu selon un procédé déjà connu en utilisant un catalyseur choisi
5 parmi des composés du type zirconate ou titanate, tels que ceux vendus sous la dénomination commerciale « TYSOR » par DUPONT de Nemours. On peut utiliser, par exemple, le titanium acétylacétonate, le triéthanolamine titanate, le n-butyl polytitanate, le
10 zirconate chélaté diéthylcitrate et leurs mélanges.

L'utilisation de tel catalyseur permet non seulement d'optimiser la couleur qui peut être jaunâtre, mais surtout d'hydrolyser le catalyseur à la fin de la réaction d'estérification de façon à obtenir des oxydes
15 minéraux tels que TiO_2 , ZnO_2 , qui sont inertes vis-à-vis d'une réaction de déestérification inverse qui peut subvenir dans le cas où le catalyseur reste actif.

Le procédé de polymérisation peut se faire dans un réacteur classique ou de façon plus économique en
20 utilisant un « réacteur en couche mince », en particulier dans une extrudeuse double vis dont le rapport longueur/diamètre est calculé pour permettre de réaliser toutes les étapes de fabrication en une seule fois. En particulier, un tel réacteur permet d'ajouter
25 l'amidon et/ou le gluten en dernier lieu avant l'inactivation du catalyseur, ce qui permet de condenser les acides aminés présents dans le gluten notamment en polyamides afin d'éviter leur dégradation ultérieure lors d'étape de transformation.

30 Ainsi les catalyseurs utilisés peuvent être aussi bien, des catalyseurs d'estérification que des catalyseurs d'amidification.

Le procédé de polymérisation peut comprendre différentes étapes qui sont l'alimentation en matières
35 premières, le convoyage de ces matières, leur malaxage,

l'évacuation de l'eau de condensation. D'autres étapes peuvent être l'ajout d'amidon et/ou de gluten ou encore l'ajout d'additifs choisis parmi les charges, les colorants et leur mélange.

5 La réaction de polymérisation peut se poursuivre ultérieurement avec une étape d'élimination de l'eau résultant de la réaction de transformation des acides aminés, présents dans le gluten, en polyamides.

10 Le copolymère de l'invention issu de ces différentes étapes de fabrication peut ensuite être dirigé vers une étape d'extrusion/coupe, la coupe pouvant s'effectuer soit à chaud et à sec, soit dans l'eau.

Enfin une dernière étape de séchage du produit final peut être nécessaire comme ceci est connu de l'homme du
15 métier.

La nature des vis et les valeurs de température utilisée dans un tel réacteur, ainsi que l'emplacement des différents éléments destinés à évacuer les sous-produits de réaction volatils sont déjà connus de l'art
20 antérieur, et notamment dans la fabrication industrielle des polyesters, par exemple du type PET ou PBT.

Les quantités d'eau à éliminer sont de préférence comprises entre environ 10 et 25%, ce qui est en
25 général facile à obtenir avec une extrudeuse double vis qui permet d'éliminer jusqu'à 40% de solvants résiduels dans la fabrication de polymères connus de l'état de la technique.

Le degré de polymérisation est réglé de manière connu.
30 De préférence, l'un des monomères porteurs de groupes tertiaires est l'acide citrique. Les autres monomères peuvent être choisis parmi les composés de l'art antérieur, en utilisant de préférence tout type de monomère comportant au moins deux acides primaires et

au moins un groupement tertiaire choisi parmi les groupements alcools, acides, amines et leur mélange.

Les caractéristiques physico-chimiques du copolymère de l'invention peuvent orienter le choix du ou des monomères utilisés au départ, ainsi que leur concentration respective défini par axemple par la stoechiométrie, le taux de liaisons hydrogènes et/ou ioniques. Le choix du monomère peut également être fonction du coût de revient de fabrication du copolymère.

Dans la mesure où l'utilisation d'ions ou d'oxydes peut améliorer les propriétés mécaniques à froid du copolymère de l'invention, le taux de monomères comportant des groupes COOH pendants influence le taux d'ions ou d'oxydes utilisables. De façon préférée, le taux de ces composés est réglé en fonction du taux de groupement COOH pendant, tout en tenant compte du taux de liaisons hydrogènes utilisées.

Le rapport stoechiométrique COOH/(ions et/ou oxydes) du copolymère de l'invention est de préférence proche de 1.

Le taux de groupements acides pendants a une influence sur le taux d'ions ou d'oxydes à utiliser lors de la polymérisation. La variation de ces taux influence les propriétés de rigidité, de flexion ou de biodégradabilité qui sont choisies en fonction de la nature des utilisations du copolymère de l'invention.

Un autre objet de l'invention est une composition qui comprend le copolymère décrit précédemment, combiné à au moins un ion choisi parmi Na^+ , Li^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} et/ou au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de silicium.

L'ajout de composés, tels que des ions divalents, permettant la création de liaisons ioniques au sein de

la structure du copolymère permet de renforcer sa structure, comme ceci a déjà été expliqué précédemment. Le phénomène de biodégradation passe toujours par une phase d'hydrolyse. Or, les liaisons ioniques, particulièrement sensibles à ce type de dégradation, facilitent ainsi la biodégradation du copolymère de l'invention du fait de la libération de macromolécules principalement de type polyester qui se comportent de manière classique vis-à-vis des phénomènes de biodégradation.

La composition selon l'invention telle que définie précédemment peut comprendre en outre de l'amidon (linéaire ou ramifié) et/ou du gluten (amidons + acides aminés) ou tout autre type de composé pouvant réagir, tel que de la poudre de bois, des fibres de bois, des fibres de cellulose, du polyvinylalcool, de l'éthylènevinylalcool, des polyamides, des polyuréthanes, des polyacryliques fonctionnels ou compatibles, des polycarbonates, des polyméthacrylates, des polyacrylates et leurs mélanges.

Cet amidon et/ou ce gluten peut aussi être directement ajouté à la composition qui comprendrait uniquement le copolymère selon l'invention, sans aucun ion divalent ni oxydes.

Le copolymère peut être présent en une quantité allant de 50 à 100% en poids, de préférence de 60 à 90% en poids par rapport au poids total de la composition.

L'amidon et /ou le gluten peut être présent en une quantité allant de 0 à 50% en poids, de préférence de 10 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement, et par exemple pour des applications du copolymère de haute tenue sur des objets de très faibles épaisseurs de type carte à puces, de 20 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition. L'ajout de polyvinylalcool ou encore

d'éthylènevinylalcool peut se faire avec une faible concentration de façon à conserver des propriétés correctes de biodégradation du copolymère de l'invention.

- 5 Le copolymère selon l'invention peut présenter une masse moléculaire comprise entre environ 500 et 10.0000 en fonction du taux de conversion, de préférence entre 1000 et 40.000 et de façon encore plus préférée entre 1000 et 10000.
- 10 La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un additif choisi parmi les colorants, les charges minérales telles que l'oxyde de titane, le carbonate de calcium, les pigments, les antioxydants, les agents anti ultraviolet, et leurs mélanges.
- 15 L'additif peut être présent en une quantité connue du domaine de l'art antérieur, qui permet une bonne tenue du matériau fabriqué à base du copolymère de l'invention.

La transition vitreuse (Tg) du copolymère de
20 l'invention, obtenu selon les procédés classiques, peut être de préférence subambiant. Le Tg peut être modifié par l'ajout d'ions divalents et/ou d'oxydes, par la variation des paramètres de stoechiométrie, du taux de chaque groupe pendant, du pourcentage de réticulation
25 ionique ou de liaisons hydrogènes. Ces différentes variations sont connues de l'art antérieur.

L'ajout d'éléments ionisés entraîne ainsi l'ionicité importante de la composition. Cette forte ionicité permet de favoriser l'hydrolyse de la composition au
30 cours du temps, et par conséquent la biodégradabilité rapide du copolymère présent dans la composition.

L'ajout de composés connus pour leur biodégradation rapide, tels que l'amidon et/ou le gluten ou d'autres du même type, renforce le caractère biodégradable de la
35 composition de l'invention et donc du copolymère à la

condition que le degré de substitution de telles molécules est inférieur ou égal à 2,2.

Deux autres objets de l'invention sont une utilisation du copolymère selon l'invention comme adhésif, et une utilisation comme encre d'impression.

Enfin l'invention a encore pour objet une utilisation de la composition comme adhésif et une utilisation comme encre d'impression. Le copolymère peut présenter un degré de polymérisation allant d'environ 5 à 25 lorsqu'il est utilisé dans des compositions adhésives, et un degré de polymérisation allant d'environ 3 à 20 lorsqu'il est utilisé dans des compositions d'impression selon la nature et la composition des autres éléments de la composition.

L'invention porte également sur une carte à puces à contact, sans contact ou comprenant les deux à la fois, sur les assimilés aux cartes à puces comportant un corps support comprenant le copolymère tel que défini précédemment.

L'invention a encore pour objet une étiquette électronique et sur un jouet comprenant le copolymère tel que défini précédemment.

Enfin un dernier objet de l'invention est une feuille support imperméable comportant le copolymère tel que défini précédemment. L'impression de telle feuille support est réalisée par les procédés classiques dans le domaine des cartes à puces.

Les cartes à puces peuvent être obtenues au moyen de procédés par injection, extrusion ou lamination classiques. Les jouets peuvent être obtenus par moulage ou extrusion classiques.

Les exemples de composition qui suivent sont donnés uniquement à titre indicatif et ne sont nullement limitatifs vis-à-vis de l'invention.

Les valeurs numériques sont données en nombre de moles.

Dans chaque exemple, la concentration en catalyseur est de 0,1% du nombre total de moles.

5

EXEMPLE 1 : (art antérieur)

	- Acide citrique	0.
	- Acide succinique	1
10	- Butane diol	1

Les rapports stoechiométriques acide succinique/acide citrique et COOH/OH sont respectivement de 100/0 et de 1.

15 Le mélange des composés initiaux est chauffé à environ 200°C pendant environ 3 heures. Ce mélange passe progressivement de l'incolore à un trouble prononcé.

Le mélange est ensuite tiré sous vide pendant environ une heure de façon à évacuer l'eau formée en cours de
20 réaction. Le produit final se solidifie au cours du temps sous forme d'un composé solide homogène, de couleur blanchâtre et dont le point de fusion mesuré par analyse enthalpique différentielle est d'environ 109-110°C avec un épaulement à environ 105°C.

25 L'enthalpie de fusion est d'environ de 68 J/g et la cristallisation s'effectue aux environ de 74°C.

Le produit est soluble à 3 % dans l'hexafluoroisopropanol (HFIP), et reste sous forme de blocs en dissolution dans l'acétone en proportion de
30 50/50.

Seules les faibles masses molaires semblent solubles dans le THF.

Le produit issu de cet exemple présente une transition vitreuse de rupture de liaisons hydrogènes pas, ou peu
35 visible.

EXEMPLE 2 : (invention)

	- Acide succinique	0,9
	- Acide citrique	0,1
5	- Butane diol	1

Les rapports stoechiométriques acide succinique/acide citrique et COOH/OH sont respectivement de 90/10 et de 1.

10

On utilise le même mode opératoire que dans l'exemple 1. Le produit obtenu est de couleur légèrement plus jaunâtre que celui de l'exemple 1, mais se présente sous la forme d'un solide homogène dont le point de fusion est d'environ 102-103°C.

15

Le produit est soluble à 3% dans l'HFIP, mais se dissout en proportion plus importante dans l'acétone. On obtient une solution blanchâtre.

20

Le produit issu de cet exemple montre une transition de rupture de liaisons hydrogènes comprise entre 80° et 100°C juste avant la fusion.

25

EXEMPLE 3 : (invention)

	- Acide citrique	1
	- Acide succinique	0
	- Butane diol	1

30

Les rapports stoechiométriques acide succinique/acide citrique et COOH/OH sont respectivement de 0/100 et de 1.

On utilise le même mode opératoire que dans les exemples précédents. Le produit final est beaucoup plus jaunâtre du fait des interactions existant entre l'acide citrique et le titanate de nButyl.

- 5 Le polymère est beaucoup plus visqueux. Contrairement aux deux produits issus des exemples précédents, le polymère se solidifie immédiatement. Il ne présente aucun point de fusion dans la zone ambiante à ???°C contrairement aux deux autres précédents.
- 10 Sa solubilité dans l'HFIP est identique à celle des deux autres. Le mélange 50/50 dans l'acétone donne très rapidement une solubilisation partielle, avec un aspect gélifié. Le produit se dissout totalement lorsqu'on augmente la quantité d'acétone.

15

- Le produit issu de cet exemple ne présente pas de fusion dans les zones de produits des exemples précédents, mais une transition de rupture de liaisons hydrogènes comprise entre 100° et 170°C avec un maximum
- 20 à 130°C.

En conclusions de ces trois exemples, les paramètres de solubilité d'un polysuccinate de butane diol (exemple 1) sont totalement modifiées par l'introduction d'acide

25 citrique. Le comportement du produit final (exemple 3) est caractéristique d'un produit « réticulé » par des liaisons hydrogènes [COOH ----- OH tertiaire], ces liaisons se rompant en phase solvant diluée.

Ceci est confirmé par l'absence de point de fusion

30 (exemple 3) et par la diminution du point de fusion dans l'exemple 2.

Les produits issus de ces trois exemples présentent un Tg subambiant.

En fonction du pourcentage d'acide citrique introduit,

35 on assiste à une fusion partielle des chaînes de

succinate de plus en plus basse, mais à une réticulation physique de plus en plus forte par des liaisons hydrogènes, ainsi qu'à la diminution progressive de la valeur de l'enthalpie de fusion.

5 La disparition du point de fusion se situe aux alentours d'une composition comprenant environ :

	- acide succinique	0,2 mol	(14,75g)
	- acide citrique	0,2 mol	(24g)
10	- butane diol	0,4 mol	(22,5g)

Pour les produits issus des trois exemples précédents, on constate, sur les spectres infra-rouge, un pic ester important. La présence des groupes COOH et OH (3500 à 15 3000cm⁻¹) est très importante dans le produit de l'exemple 3, moins importante dans le produit de l'exemple 2 et très faible dans le produit de l'exemple 1.

20 Ceci prouve que l'acide citrique ne réagit pas au moyen de ses fonctions COOH et OH tertiaires, mais uniquement grâce à ses fonctions COOH primaires.

Exemple 4 : (invention)

25	- Acide citrique	0,28
	- Acide succinique	0,72
	- Butane diol	1

30

Exemple 5 : (invention)

	- Acide citrique	0,5
	- Acide succinique	0,5
35	- Butane diol	1

La composition des exemples 4 et 5 ne présente pas de point de fusion.

5

EXEMPLE 6 : (invention)

- copolymère 75%
- gluten 25%

10

Dans ce mélange on constate une parfaite compatibilité entre le polymère et le gluten du fait de la présence des groupements COOH et OH pendants.

Cette composition de couleur blanchâtre présente un point de fusion à environ 103°C.

15

EXEMPLE 7 : (invention)

- copolymère 75%
- 20 - amidon linéaire 25%

Dans ce mélange on constate une parfaite compatibilité entre le polymère et le gluten du fait de la présence des groupements COOH et OH pendants.

Cette composition de couleur blanchâtre présente un point de fusion à environ 103°C.

25

MISE EN EVIDENCE DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU COPOLYMERE DE L'INVENTION

30 Cinq manipulations ont été effectuées, en utilisant l'acide citrique et l'acide succinique en proportions variables, dans un rapport stoechiométrique $\text{COOH}_{\text{total}}/\text{OH}$ égale à 1, et auquel on a ajouté du butane diol.

35

Le tableau I ci-après rassemble les proportions molaires de chacun des constituants de départ des cinq exemples précédents :

Exemples	Acide citrique	Acide Succinique	Butane diol	Stoechiométrie
1	0	1	1	1/1
2	0,1	0,9	1	1/1
3	0,28	0,72	1	1/1
4	0,5	0,5	1	1/1
5	1	0	1	1/1

5

Tableau I

Le but de cette étude est de réaliser les spectres infra-rouge de l'acide citrique, de l'acide succinique et des polymères résultant de chaque manipulations.

Les copolymères issus de chaque exemple sont tous obtenus selon le même mode opératoire suivant :
On introduit dans un tube en verre les différents monomères et le catalyseur. On place l'ensemble sous azote et sous agitation, on chauffe le mélange à 200°C pendant 3 heures, puis on applique le vide pendant 1 heure à 200°C.

On peut remarquer que la prise en masse du produit final est d'autant plus rapide que la concentration en acide citrique est élevée.

- la figure 1 représente le spectre Infra-rouge de l'acide succinique pur sur une pastille de KBr,
- la figure 2 représente le spectre Infra-rouge de l'acide citrique pur,

- la figure 3 représente le spectre Infra-rouge du butane diol,
- la figure 4 représente le spectre Infra-rouge du catalyseur, le titanium IV butoxyde,
- 5 - la figure 5 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 1,
- la figure 6 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 2 ,
- la figure 7 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 3,
- 10 - la figure 8 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 4,
- la figure 9 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 5,
- 15 - la figure 10 représente les droites obtenues après calcul de l'intensité des convoluées dans la zone $2800-3600\text{cm}^{-1}$,
- la figure 11 représente la courbe obtenue à partir des calculs effectués sur les bandes situées dans la zone $1700-1800\text{cm}^{-1}$,
- 20 - la figure 12 représente la courbe obtenue par analyse enthalpique différentielle du produit de l'exemple 1,
- la figure 13 représente la courbe obtenue par analyse enthalpique différentielle du produit de l'exemple 2,
- 25 - la figure 14 représente la courbe obtenue par analyse enthalpique différentielle des produits des exemples 3, 4 et 5.
- 30 La figure 1 montre la présence des bandes suivantes :
 - une bande acide désignée par la référence générale 1a dédoublée à $1700-1720\text{cm}^{-1}$ correspondant à la liaison $\text{C}=\text{O}$,

- plusieurs bandes OH 2a libres et liées entre 3000 et 3600cm⁻¹,
- des bandes caractéristiques 3 de groupements alcools et C=O situées à 1200, 1300, 1420cm⁻¹ et leurs harmoniques correspondantes à 2500, 2600cm⁻¹, etc..

La figure 2 montre la présence des bandes suivantes :

- une bande acide 1b beaucoup plus large que celle de l'acide succinique à 1730-1735cm⁻¹ avec deux épaulements vers 1680cm⁻¹ et vers 2000cm⁻¹. Ceci démontre la présence de très fortes liaisons hydrogènes,
- une bande OH 2b libre et liée entre 3000 et 3600cm⁻¹ beaucoup plus intense du fait de la présence des groupes pendants COOH et OH (tertiaires),
- des bandes CH₂ 4 broyée dans la bande OH,
- d'autres bandes 5 beaucoup plus confuses (sous forme de massif) liées sans doute à la présence correspondante de liaisons hydrogènes.

Les figures 5 à 9 montre l'évolution des bandes suivantes en fonction de la concentration de chaque constituants:

- la bande OH liée augmente en intensité avec la concentration en acide citrique,
- la bande ester/acide est difficilement interprétable quoique très nette. La définition devient beaucoup plus claire lorsqu'on examine les bandes dans les zones concentrées telles que 2800-3600cm⁻¹ et 1700-1800cm⁻¹.

a) Dans la zone $2800-3000\text{cm}^{-1}$, on remarque une augmentation très nette des groupes OH liés par rapport aux groupes CH_2 , et en particulier par rapport aux groupes CH_2 symétriques du butane diol dont la concentration reste constante dans chaque exemple.

b) Dans la zone $1700-1800\text{cm}^{-1}$, la différenciation des esters et des acides est plus nette :

- 10 - il existe un pic acide 6 dédoublé très net à $1715-1720\text{cm}^{-1}$ correspondant à l'acide succinique, pour les produits des exemples 1, 2 et 3, qui est à peine perceptible pour le produit de l'exemple 4 et qui disparaît pour l'exemple 5,
- 15 - il existe un pic ester + acide 7 qui augmente entre les exemples 3, 2 et 1, alors que pour les exemples 3, 4 et 5 l'intensité de ce pic reste constante du fait de la saturation maximale. A saturation égale, on constate
- 20 toutefois un élargissement des bandes esters en fonction de la concentration en acide citrique.

Différents calculs ont été faits pour les bandes $2800-3000\text{cm}^{-1}$ et $1700-1800\text{cm}^{-1}$ pour déterminer l'intensité des pics OH, COOH et CH_2 . Les bandes étant saturées, le calcul s'est fait sur les rapports des demi-longueurs de bande.

30

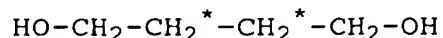
I - Etude des spectres infra-rouge dans le domaine $2800-3600\text{cm}^{-1}$

Cette étude permet de distinguer de larges bandes superposées correspondants aux groupements OH, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$

35

et COOH (libres et liés par les liaisons hydrogènes) ainsi que de larges bandes CH₂ symétriques et assymétriques.

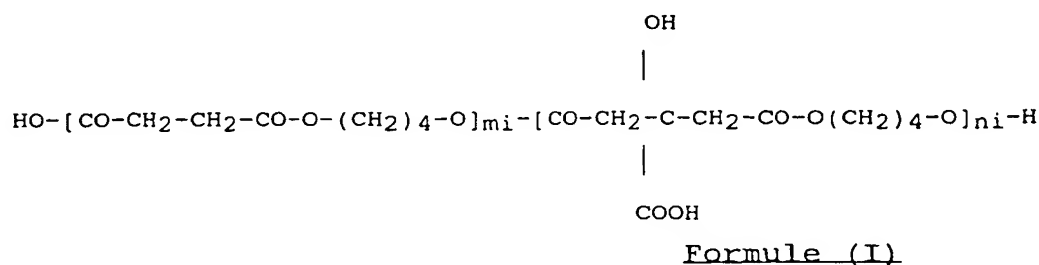
Les seuls bandes CH₂ symétriques, que possède le système, sont celles du butane diol repérés par des astérisques (*) sur la formule ci-après :



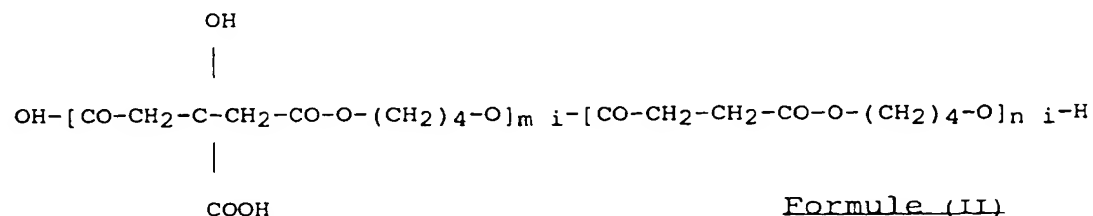
Le butane diol étant dans chaque exemple toujours en quantité égale, il sert ainsi de référence interne.

Lorsqu'on examine la structure du composé final formé par polycondensation, plusieurs cas peuvent se présenter en fonction de la cinétique de réaction et du rapport entre chaque constituant.

Le copolymère peut être représenté par la formule générale suivante (I) dans le cas d'un excès en acide succinique avec une stoechiométrie strictement égale à 1 :



Ou par la formule (II) dans le cas d'un excès en acide citrique avec une stoechiométrie strictement égale à 1 :



On peut noter la présence d'une extrémité acide et d'une extrémité alcool, l'extrémité acide pouvant varier sur un monomère en fonction du rapport entre les deux acides. Le nombre d'extrémités citrique et succinique est fixé par la règle de proportionnalité, le nombre d'extrémités alcool étant égal au nombre total d'extrémités acide pour une stoechiométrie idéale égale à 1. Cette règle peut être modifiée si la réactivité des deux groupements acides est différentes. En effet, le monomère qui réagit le plus vite a moins de chance de trouver ses extrémités en bout de chaîne même s'il est présent en excès. De même, suivant l'allongement de la chaîne de l'acide le plus réactif, la stoechiométrie peut changer en cours de réaction de polymérisation et on peut obtenir deux extrémités de nature identique, acide principalement.

Ainsi partant de ce principe et si l'on considère le mécanisme de polycondensation, on peut appeler « N_0 », le nombre de molécules acide total (et par conséquent le nombre de molécules alcool total) introduit initialement, « $2N_0$ », le nombre de groupements de chaque type, et « N », le nombre de groupements résiduels en fin de réaction.

« N » peut être pair ou impair selon que les extrémités sont constituées d'un groupe acide et d'un groupe alcool, de deux groupes acides ou encore de deux groupes alcools.

On obtient alors les tableaux II et III ci-après :

<u>Initial</u>	Ac. Citri- -que	Ac. Succi- nique	Butane diol	Total CH ₂	Total Acide	Total Alcool	Total Ester
Extrémi- tés acides	$2N_O \times$	$2N_O(1-x)$	-	-	$2N_O$	-	-
Extrémi- tés alcool	-	-	$2N_O$	-	-	$2N_O$	-
Acide pendant	$N_O \times$	-	-	-	$N_O \times$	-	-
Alcool pendant	$N_O \times$	-	-	-	-	$N_O \times$	-
Esters	-	-	-	-	-	-	-
CH ₂	-	-	-	$2 N_O$	-	-	-
Total				$2 N_O$	$2N_O+N_O \times$	$2N_O+N_O \times$	0

Tableau II

<u>Final</u>	Ac. Citri- que	Ac. Succi- nique	Butane diol	Total CH ₂	Total Acide	Total Alcool	Total Ester
Extrémi- -tés acide	$N \times$	$N(1-x)$	-	-	N	-	-
Extrémi- tés alcool	-	-	N	-	-	N	-
Acide Pendant	$N_O \times$	-	-	-	$N_O \times$	-	-
Alcool Pendant	$N_O \times$	-	-	-	-	$N_O \times$	-
Ester	-	-	-	-	-	-	$2N_O-N$
CH ₂	-	-	$2 N_O$	$2 N_O$	-	-	-
Total				$2N_O$	$N+N_O \times$	$N+N_O \times$	$2N_O-N$

Tableau III

En spectroscopie infra-rouge, chaque groupement acide possède sa « marque » qui permet de l'identifier des autres. Cette identification est établie à l'aide de la constante « ϵ ». L'intensité de la bande de ce groupement est déterminée par la formule générale suivante :

$$I = \epsilon e [c]$$

Où « ϵ » est la constante d'un groupement acide précis, « e » est l'épaisseur du film analysé et $[c]$ la concentration en groupe acide.

15

Pour les groupes acides et alcools présents dans la zone 2800-3600 cm^{-1} , le rapport des hauteurs ou des largeurs de pics de convolées donne les formules suivantes :

$$I_{\text{COOH}} = \epsilon_1 e [\text{COOH}]_{\text{e.c.}} + \epsilon_3 e [\text{COOH}]_{\text{pendant}} + \epsilon_2 e [\text{COOH}]_{\text{e.s.}}$$

$$I_{\text{OH}} = \epsilon_2' e [\text{OH}]_{\text{e.a.}} + \epsilon_4 e [\text{OH}]_{\text{pendant}}$$

$$I_{\text{CH}_2} = \epsilon_0 e [\text{CH}_2]$$

Où « e.c. » signifie extrémité citrique, « e.s. » extrémité succinique et « e.a. » extrémité alcool.

Le calcul des rapports donne :

$$I_{\text{COOH}}/I_{\text{CH}_2} = (\epsilon_1 N_X + \epsilon_2 N(1-X) + \epsilon_3 N_O X) / \epsilon_0 (2N_O)$$

$$I_{OH} / I_{CH_2} = (\varepsilon'_1 N + \varepsilon_4 N_O X) / \varepsilon_0 (2N_O)$$

Soit

$$I_{COOH}/I_{CH_2} = [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / DP_n 2\varepsilon_0 + \varepsilon_0 / 2\varepsilon_0] X + (\varepsilon_2 / DP_n 2\varepsilon_0)$$

5 $I_{OH}/I_{CH_2} = \varepsilon'_2 N / 2\varepsilon_0 N_O + \varepsilon_4 X / 2\varepsilon_0 = \varepsilon'_2 / 2\varepsilon_0$

Le degré de polymérisation « DP_n » est donné par la formule suivante:

10 $DP_n = 1/f (1/1-\alpha)$ où α est le degré de conversion, et f la fonctionnalité des réactifs.

α est défini par : $\alpha = [\text{ester}]/\text{nombre de groupes}$

soit $\alpha = (2N_O - N) / 2N_O = 1 - N / 2N_O$

15 soit $1 - \alpha = N / 2N_O$

Si on suppose $f = 2$ alors

$$DP_n = N_O / N$$

20 Ceci conduit à :

$$I_{COOH}/I_{CH_2} = [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / DP_n 2\varepsilon_0 + \varepsilon_0 / 2\varepsilon_0] X + \varepsilon_2 / DP_n 2\varepsilon_0$$

(courbe A)

$$I_{OH}/I_{CH_2} = \varepsilon_4 X / 2\varepsilon_0 = \varepsilon'_2 DP_n / 2\varepsilon_0 \quad (\text{courbe B})$$

25

Les courbes A et B sont représentées sur la figure 10.

Dans le cas où il existe une extrémité acide et une extrémité alcool ayant chacune une réactivité identique, les courbes des rapports d'intensité des

30 convoluées devraient être des droites tracées en fonction du taux d'acide citrique dans les acides totaux.

Dans le cas où un des groupements acides ou alcool pendants réagiraient, la fonctionnalité ne serait plus de 2 mais serait fonction de x , auquel cas les courbes ne seraient plus des droites.

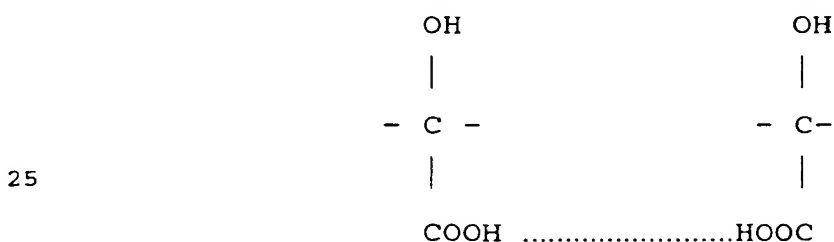
- 5 Dans le cas où les deux extrémités sont acides, la pente du rapport $I_{\text{COOH}}/I_{\text{CH}_2}$ change, alors que la droite correspondant à $I_{\text{OH}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_4 x / 2\epsilon_0$ passe par l'origine.

On peut noter que ces courbes sont deux droites, la courbe B passant par l'origine aux variations de DP_n et aux incertitudes de calculs près.

Ceci laisse supposer que DP_n est toujours relativement identique à lui-même, c'est donc une constante, sauf si les rapports $(\epsilon_1 - \epsilon_2)/\epsilon_0$ et ϵ_1/ϵ_0 sont très différents.

- 15 Dans ce cas de très fortes variations de DP_n pourraient conduire à de très faibles variations de pente, c'est le cas si $(\epsilon_1 - \epsilon_2)/\epsilon_0$ et ϵ_1/ϵ_0 sont très petits.

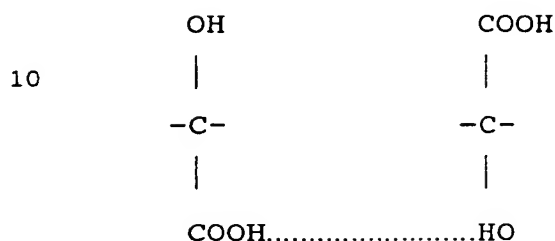
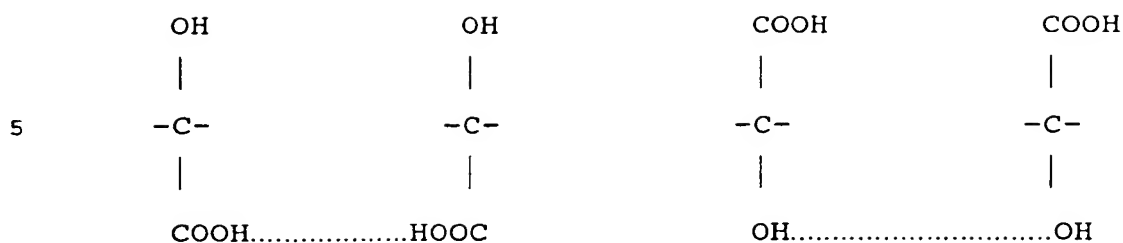
Les liaisons hydrogènes sont principalement du type
20 suivant :



Ceci explique le pourcentage élevé des groupements OH libres à faible taux d'acide citrique, ainsi que les liaisons OHOH.

30

Avec un taux croissant d'acide citrique, trois types de liaisons hydrogènes coexistent statistiquement. Ces liaisons sont les suivantes :



15 La présence de ces trois types de liaisons explique le déplacement des pics en fonction du taux d'acide citrique et des bandes « parasites » telles que celles situées à 1800cm^{-1} correspondant à une liaison COOH.....HOOC explicitées ci-après.

20

Compte tenu des droites A et B obtenues sur la figure 10, on peut supposer que $\epsilon_4 = \epsilon_2 = \epsilon_1 = \epsilon_3$
Ce qui donne les formules mathématiques suivantes :

25
$$I_{\text{COOH}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_3 x / 2\epsilon_0 + \epsilon_2 \text{DP}_n / 2\epsilon_0 \text{ et,}$$

$$I_{\text{OHTotal}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_3 x / 2\epsilon_0$$

Donnant $I_{\text{OHlié}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_3(1-\alpha) x / 2 \epsilon_0$, et

$$I_{\text{OHlibre}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_3 \alpha x / 2\epsilon_0$$

30 où α représente le pourcentage de groupements OH libres.

Tout ceci est validé par le fait que le point $x = 0$ de la courbe I_{OH}/I_{CH_2} se situe sur la courbe I_{COOH}/I_{CH_2} et par le fait que ces deux courbes sont linéaires.

Ainsi on peut noter que le nombre de groupements $COOH$ et OH reste identique en rapport, aux extrémités près, et, que les groupements OH et $COOH$ pendants ne réagissent pas lors de la réaction d'estérification.

10 II - Etude des spectres infra-rouge dans le domaine 1700-1800cm⁻¹

On utilise ici les demi largeurs de bande.

15 On a pu noter que l'acide citrique (figure 2) donne une bande à 1730cm^{-1} et une autre bande à 1640cm^{-1} , et que l'acide succinique donne deux bandes relativement rapprochées à $1705-1715\text{cm}^{-1}$.

20 On suppose une représentation où la bande est dédoublée en une partie gauche et une partie droite, la partie gauche correspondant à l'acide citrique et aux esters, et la partie droite à la superposition des esters, de l'acide citrique tertiaire, de l'acide citrique
25 primaire et de l'acide succinique primaire.

Si r représente le rapport de demi largeur droite sur la demi largeur gauche, r peut être défini par la formule suivante

$$30 \quad r = \frac{[dl \text{ ester } \epsilon_1 + dl \text{ ac.cit.tert. } \epsilon_2 + dl \text{ ac.ext. } \epsilon]}{[dl \text{ ester } \epsilon_1 + dl \text{ ac.cit. tert. } \epsilon_2]}$$

où :

35 - « dlester » est la demi largeur de bande de l'ester,

- « dl ac.cit.tert. » est la demi largeur de bande de l'acide citrique tertiaire,
- « dl ac.ext. » est la demi largeur de bande des acides aux extrémités de chaîne.

5

L'extrémité de chaîne est définie par N groupes répartis en $Nx + N(1-x)$, où Nx correspond à l'acide citrique et $N(1-x)$ à l'acide succinique.

Les esters sont définis par $2N_0 - N$, si on suppose que les esters sont à valeurs égales.

L'acide citrique pendant est défini par N_0x .

On peut donc écrire que :

$$r-1 = 2 (\epsilon_3 Nx + \epsilon_4 N(1-x)) / (\epsilon_1 (2N_0 - N) + \epsilon_2 N_0 x)$$

15 soit $r-1 = 2 (\epsilon_4 N + (\epsilon_3 - \epsilon_4) Nx) / (\epsilon_1 (2N_0 - N) + \epsilon_2 N_0 x)$

Le degré de conversion α est défini par le rapport esters créés/acides initialement présents.

$$\text{Soit } \alpha = (2N_0 - N) / 2N_0$$

20

et le degré de polymérisation peut s'écrire :

$$DP_n = 1/f (1 / (1-\alpha)) = 2 N_0 / 2N = N_0 / N$$

25 L'équation $r-1$ devient alors la suivante :

$$r-1 = 2(\epsilon_3 - \epsilon_4) N / \epsilon_2 N_0 [(\epsilon_4 / (\epsilon_3 - \epsilon_4)) + x] / ((\epsilon_1 / \epsilon_2) (2 - N/N_0) + x)$$

soit encore

30 $r-1 = (2(\epsilon_3 - \epsilon_4) / \epsilon_2 DP_n) / [(\epsilon_4 / (\epsilon_3 - \epsilon_4)) + x] / ((\epsilon_1 / \epsilon_2) (2 - 1/DP_n) + x]$

La courbe $r-1$ définie en fonction du rapport moles d'acide citrique/moles d'acide total est représentée sur la figure 11.

5 Par conséquent la relation est bien du type $(a+x)/(b+x)$. Elle est représentée sur la figure 11.

En conclusion, l'étude infra-rouge démontre les points suivants :

- a) la polycondensation s'effectue de manière linéaire
- 10 quelque soit le taux d'acide citrique au départ,
- b) le taux d'acide citrique est élevé en proportion avec la force des liaisons hydrogènes (les groupements COOH et OH sont très rapidement liés),
- c) les valeurs de degré de polymérisation DP_n semblent
- 15 proches, et cependant les calculs peuvent conduire à de très fortes variations de valeurs de DP_n pour de faible variations de rapport I , et ceci en fonction des valeurs de ϵ ,
- d) la solubilité des produits passe par un optimum aux
- 20 environs de 28%.

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Cette analyse permet de constater la disparition

25 progressive du pic de fusion avec l'augmentation progressive de la concentration en acide citrique entre chaque exemple 1 à 5.

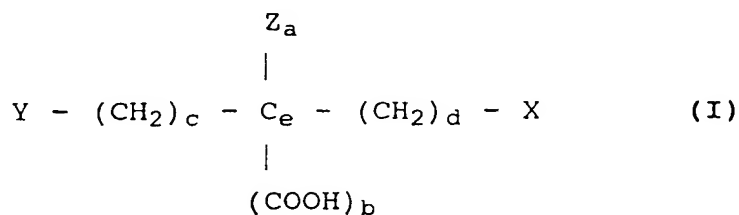
Le comportement thermique des copolymères de chaque exemple peut être rapproché de celui des copolymères du

30 type éthylène-vinylalcool où le pic de fusion disparaît lorsque la concentration en vinylalcool augmente, le polyvinylalcool ne fondant pas.

Le comportement thermique de ces polymères rappelle également celui des blocks copolymères.

REVENDICATIONS

1. Copolymère comprenant au moins deux monomères identiques ou différents, la formule du monomère étant la suivante (I):



dans laquelle :

- a) quand X et Y sont identiques, et représentent un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate,

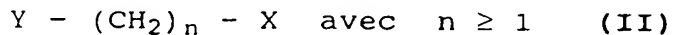
alors au moins deux monomères ont des groupements susceptibles de réagir entre eux, et,

au moins un des monomères possède les caractéristiques suivantes :

$$\begin{array}{l} a \geq 1 \\ b \geq 1 \\ c + d \geq 0 \\ e \geq 1 \end{array}$$

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation,

les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :



5

b) quand X et Y sont différents et représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate,

10

alors au moins un monomère comprend des groupes susceptibles de réagir entre eux, et

15

au moins un des monomères possède les caractéristiques suivantes :

$$a \geq 1$$

$$b \geq 1$$

20

$$c + d \geq 0$$

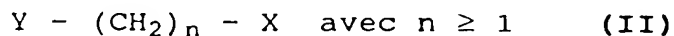
$$e \geq 1$$

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation,

25

les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :

30



35

c) au moins un monomère de chaque type lorsque X et Y sont identiques ou différents, tels que définis précédemment, sont combinés de façon à ce que la stœchiométrie du

rapport X / Y, calculée pour obtenir une masse molaire et des extrémités déterminées, permette un allongement de la chaîne carbonée.

5

2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'un des monomères est de l'acide citrique.

10

3. Composition comprenant au moins un copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2 et au moins un ion choisi parmi Na^+ , Li^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} et/ou au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de silicium de façon à renforcer la structure interne du polymère et, donner ainsi une composition thermoréversible.

15

20

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du gluten et/ou de l'amidon.

25

5. Composition comprenant au moins un copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2, du gluten et/ou de l'amidon.

30

6. Composition selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisée en ce que le copolymère est présent en une quantité allant de 50 à 100% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 60 à 90%.

35

7. Composition selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que l'amidon et/ou le gluten est présent en une quantité allant de 0

à 50% en poids, de préférence de 10 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 20 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5
8. Composition selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les colorants, les charges minérales telles que l'oxyde de titane, le carbonate de calcium, les pigments, les antioxydants, les agents anti ultraviolet, et leurs mélanges.
- 10
9. Utilisation du copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2 comme adhésif.
- 15
10. Utilisation du copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2 comme encre d'impression.
- 20
11. Utilisation de la composition telle que définie selon l'une des revendications 3 à 10 comme adhésif.
- 25
12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que le copolymère présente un degré de polymérisation allant d'environ 5 à 25.
- 30
13. Utilisation de la composition telle que définie selon l'une des revendications 3 à 10 comme encre d'impression.
- 35
14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que copolymère présente un

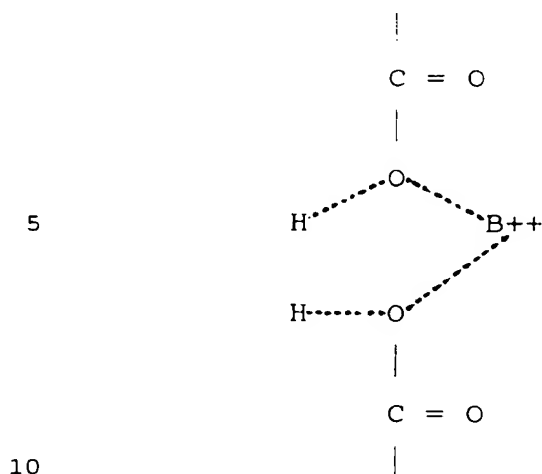
degré de polymérisation allant d'environ 3 à 20.

5 15. Carte à puce ou assimilés comportant un corps support comprenant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.

10 16. Etiquette électronique comportant un support comprenant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.

15 17. Feuille support imprimable comportant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.

18. Jouet comprenant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.



Enfin la présence d'oxydes, tels que MgO, lors du processus de polymérisation permet d'obtenir avec les groupements pendants du copolymère, des structures sensiblement de même nature que celles décrites précédemment.

Les liaisons formées entre les groupements pendants du copolymère selon l'invention et les ions et/ou oxydes permettent d'avoir une structure renforcée de type thermoplastique. Ce type de structure présente le grand avantage d'être totalement détruit lors d'une élévation en température du fait de transformations physico-chimiques.

Les liaisons ioniques et/ou hydrogènes sont par ailleurs connues pour pouvoir être plus facilement accessibles aux bactéries qui peuvent agir plus efficacement dans le lent processus de biodégradation, alors que les liaisons covalentes, présentes dans les polymères réticulés de l'art antérieur ont, quant à elles, une cinétique de biodégradation beaucoup plus lente, ce qui allonge d'autant la durée de dégradation. La variation des propriétés physico-chimiques du copolymère de l'invention, du fait de la création/suppression de liaisons ioniques et/ou

copolymères biodégradables existant jusqu'ici. Il est d'environ de 35 à 50% inférieure en coût.

Le copolymère de l'invention est obtenu selon un procédé déjà connu en utilisant un catalyseur choisi
5 parmi des composés du type zirconate ou titanate, tels que ceux vendus sous la dénomination commerciale « TYSOR » par DUPONT de Nemours. On peut utiliser, par exemple, l'acétylacétonate de Titane, le titanate de triéthanolamine, le polytitanate de n-butyl, le
10 zirconate diéthylcitrate chélaté et leurs mélanges.

L'utilisation de tel catalyseur permet non seulement d'optimiser la couleur qui peut être jaunâtre, mais surtout d'hydrolyser le catalyseur à la fin de la réaction d'estérification de façon à obtenir des oxydes
15 minéraux tels que TiO_2 , ZrO_2 , qui sont inertes vis-à-vis d'une réaction d'hydrolyse qui peut subvenir dans le cas où le catalyseur reste actif.

Le procédé de polymérisation peut se faire dans un réacteur classique ou de façon plus économique en
20 utilisant un « réacteur en couche mince », en particulier dans une extrudeuse double vis dont le rapport longueur/diamètre est calculé pour permettre de réaliser toutes les étapes de fabrication en une seule fois. En particulier, un tel réacteur permet d'ajouter
25 l'amidon et/ou le gluten en dernier lieu avant l'inactivation du catalyseur, ce qui permet de condenser les acides aminés présents dans le gluten notamment en polyamides afin d'éviter leur dégradation ultérieure lors d'étape de transformation.

30 Ainsi les catalyseurs utilisés peuvent être aussi bien, des catalyseurs d'estérification que des catalyseurs d'amidification.

Le procédé de polymérisation peut comprendre différentes étapes qui sont l'alimentation en matières
35 premières, le convoyage de ces matières, leur malaxage,

Les valeurs numériques sont données en nombre de moles.

Dans chaque exemple, la concentration en catalyseur est de 0,1% du nombre total de moles.

5

EXEMPLE 1 : (art antérieur)

	- Acide citrique	0
	- Acide succinique	1
10	- Butane diol	1

Les rapports stoechiométriques acide succinique/acide citrique et COOH/OH sont respectivement de 100/0 et de 1.

15 Le mélange des composés initiaux est chauffé à environ 200°C pendant environ 3 heures. Ce mélange passe progressivement de l'incolore à un trouble prononcé.

Le mélange est ensuite tiré sous vide pendant environ une heure de façon à évacuer l'eau formée en cours de
20 réaction. Le produit final se solidifie au cours du temps sous forme d'un composé solide homogène, de couleur blanchâtre et dont le point de fusion mesuré par analyse enthalpique différentielle est d'environ 109-110°C avec un épaulement à environ 105°C.

25 L'enthalpie de fusion est d'environ de 68 J/g et la cristallisation s'effectue aux environs de 74°C.

Le produit est soluble à 3 % dans l'hexafluoroisopropanol (HFIP), et reste sous forme de blocs en dissolution dans l'acétone en proportion de
30 50/50.

Seules les faibles masses molaires semblent solubles dans le THF.

Le produit issu de cet exemple présente une transition vitreuse de rupture de liaisons hydrogènes pas, ou peu
35 visible.

On utilise le même mode opératoire que dans les exemples précédents. Le produit final est beaucoup plus jaunâtre du fait des interactions existant entre l'acide citrique et le titanate de nButyl.

- 5 Le polymère est beaucoup plus visqueux. Contrairement aux deux produits issus des exemples précédents, le polymère se solidifie immédiatement. Il ne présente aucun point de fusion dans la zone ambiante contrairement aux deux autres précédents.
- 10 Sa solubilité dans l'HFIP est identique à celle des deux autres. Le mélange 50/50 dans l'acétone donne très rapidement une solubilisation partielle, avec un aspect gélifié. Le produit se dissout totalement lorsqu'on augmente la quantité d'acétone.

15

Le produit issu de cet exemple ne présente pas de fusion dans les zones de produits des exemples précédents, mais une transition de rupture de liaisons hydrogènes comprise entre 100° et 170°C avec un maximum

20 à 130°C.

- En conclusions de ces trois exemples, les paramètres de solubilité d'un polysuccinate de butane diol (exemple 1) sont totalement modifiées par l'introduction d'acide
- 25 citrique. Le comportement du produit final (exemple 3) est caractéristique d'un produit « réticulé » par des liaisons hydrogènes [COOH ----- OH tertiaire], ces liaisons se rompant en phase solvant diluée.

- Ceci est confirmé par l'absence de point de fusion
- 30 (exemple 3) et par la diminution du point de fusion dans l'exemple 2.

Les produits issus de ces trois exemples présentent un Tg subambiant.

- En fonction du pourcentage d'acide citrique introduit,
- 35 on assiste à une fusion partielle des chaînes de

- la figure 3 représente le spectre Infra-rouge du butane diol,
- la figure 4 représente le spectre Infra-rouge du catalyseur, le butoxyde de Titane IV,
- 5 - la figure 5 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 1,
- la figure 6 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 2 ,
- la figure 7 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 3,
- 10 - la figure 8 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 4,
- la figure 9 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 5,
- 15 - la figure 10 représente les droites obtenues après calcul de l'intensité des convoluées dans la zone $2800-3600\text{cm}^{-1}$,
- la figure 11 représente la courbe obtenue à partir des calculs effectués sur les bandes situées dans la zone $1700-1800\text{cm}^{-1}$,
- 20 - la figure 12 représente la courbe obtenue par analyse enthalpique différentielle du produit de l'exemple 1,
- la figure 13 représente la courbe obtenue par analyse enthalpique différentielle du produit de l'exemple 2,
- 25 - la figure 14 représente la courbe obtenue par analyse enthalpique différentielle des produits des exemples 3, 4 et 5.
- 30 La figure 1 montre la présence des bandes suivantes :
 - une bande acide désignée par la référence générale 1a dédoublée à $1700-1720\text{cm}^{-1}$ correspondant à la liaison $\text{C}=\text{O}$,

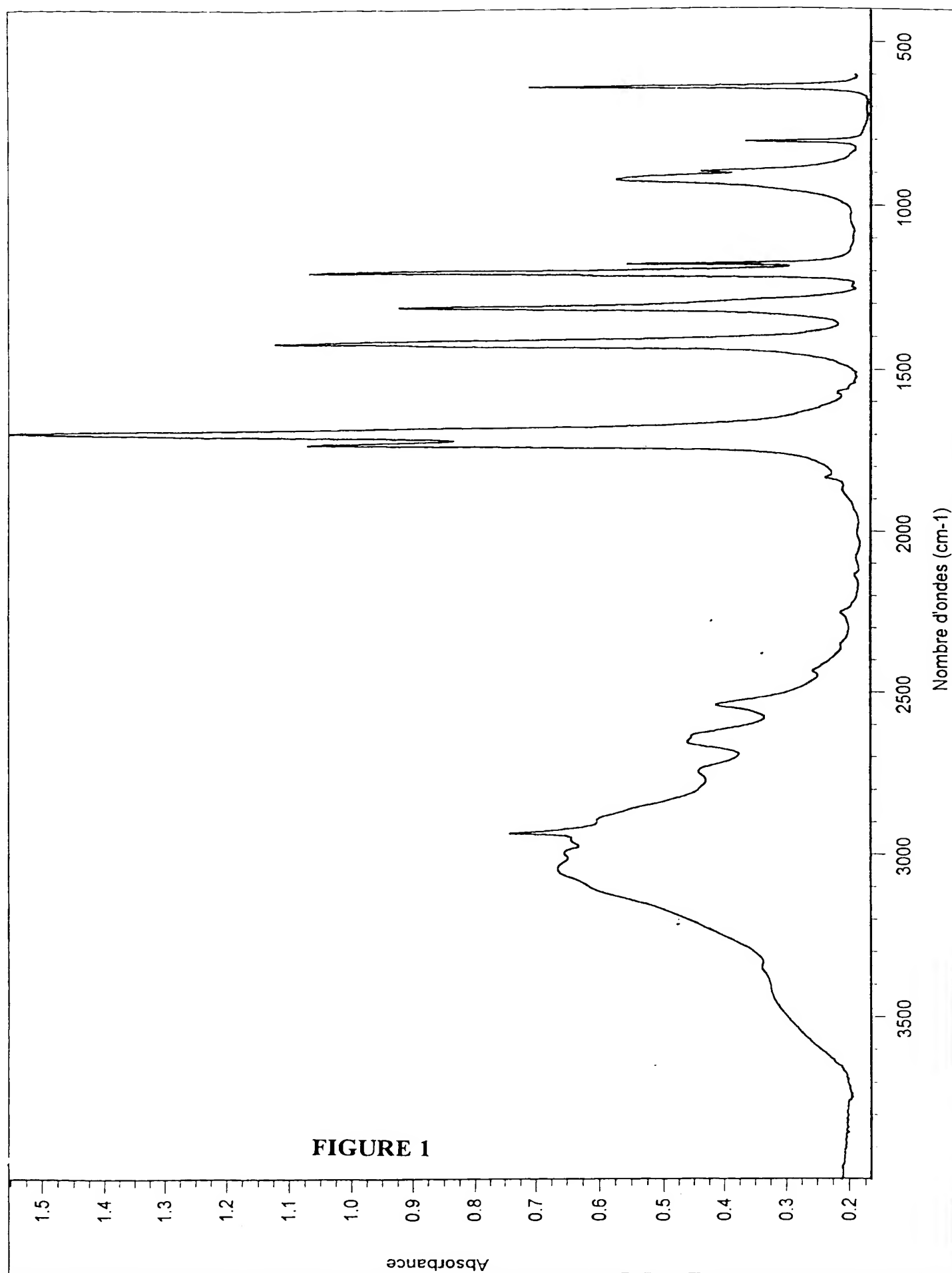
- plusieurs bandes OH 2a libres et liées entre 3000 et 3600cm⁻¹,
- des bandes caractéristiques 3 de groupements alcools et C=O situées à 1200, 1300, 1420cm⁻¹
5 et leurs harmoniques correspondantes à 2500, 2600cm⁻¹, etc..

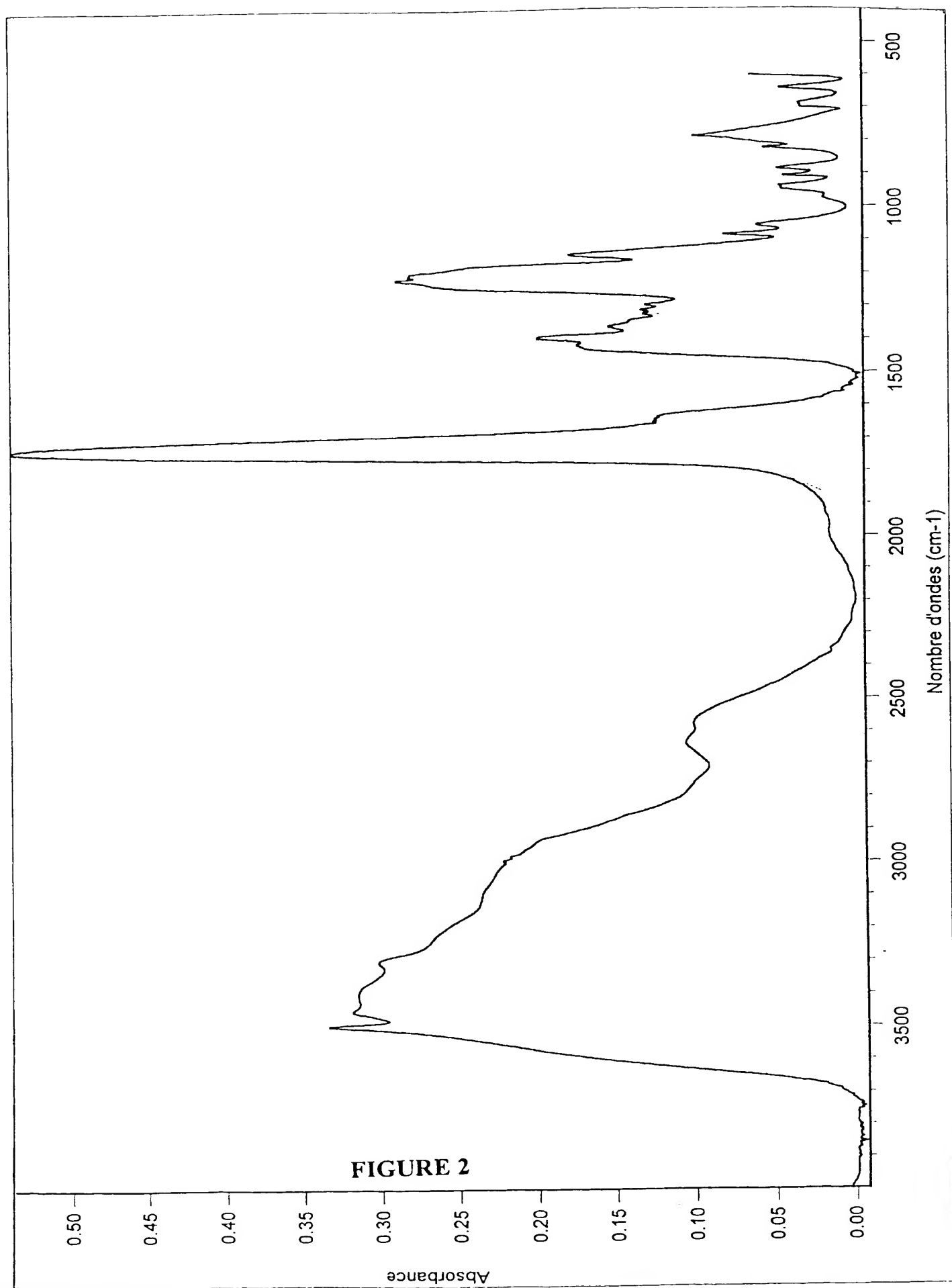
La figure 2 montre la présence des bandes suivantes :

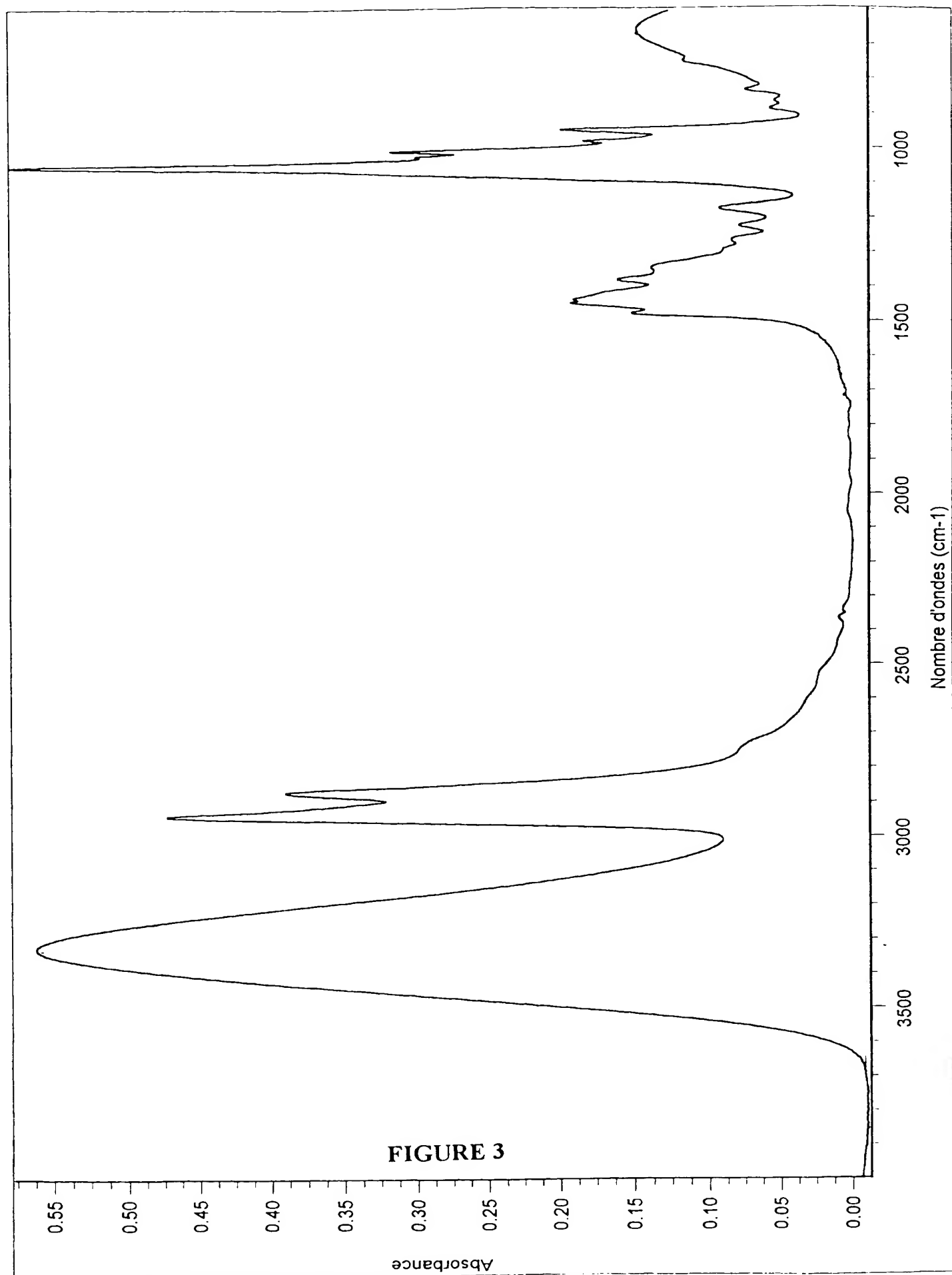
- 10 - une bande acide 1b beaucoup plus large que celle de l'acide succinique à 1730-1735cm⁻¹ avec deux épaulements vers 1680cm⁻¹ et vers 2000cm⁻¹. Ceci démontre la présence de très fortes liaisons hydrogènes,
- 15 - une bande OH 2b libre et liée entre 3000 et 3600cm⁻¹ beaucoup plus intense du fait de la présence des groupes pendants COOH et OH (tertiaires),
- des bandes CH₂ 4 noyées dans la bande OH,
- 20 - d'autres bandes 5 beaucoup plus confuses (sous forme de massif) liées sans doute à la présence correspondante de liaisons hydrogènes.

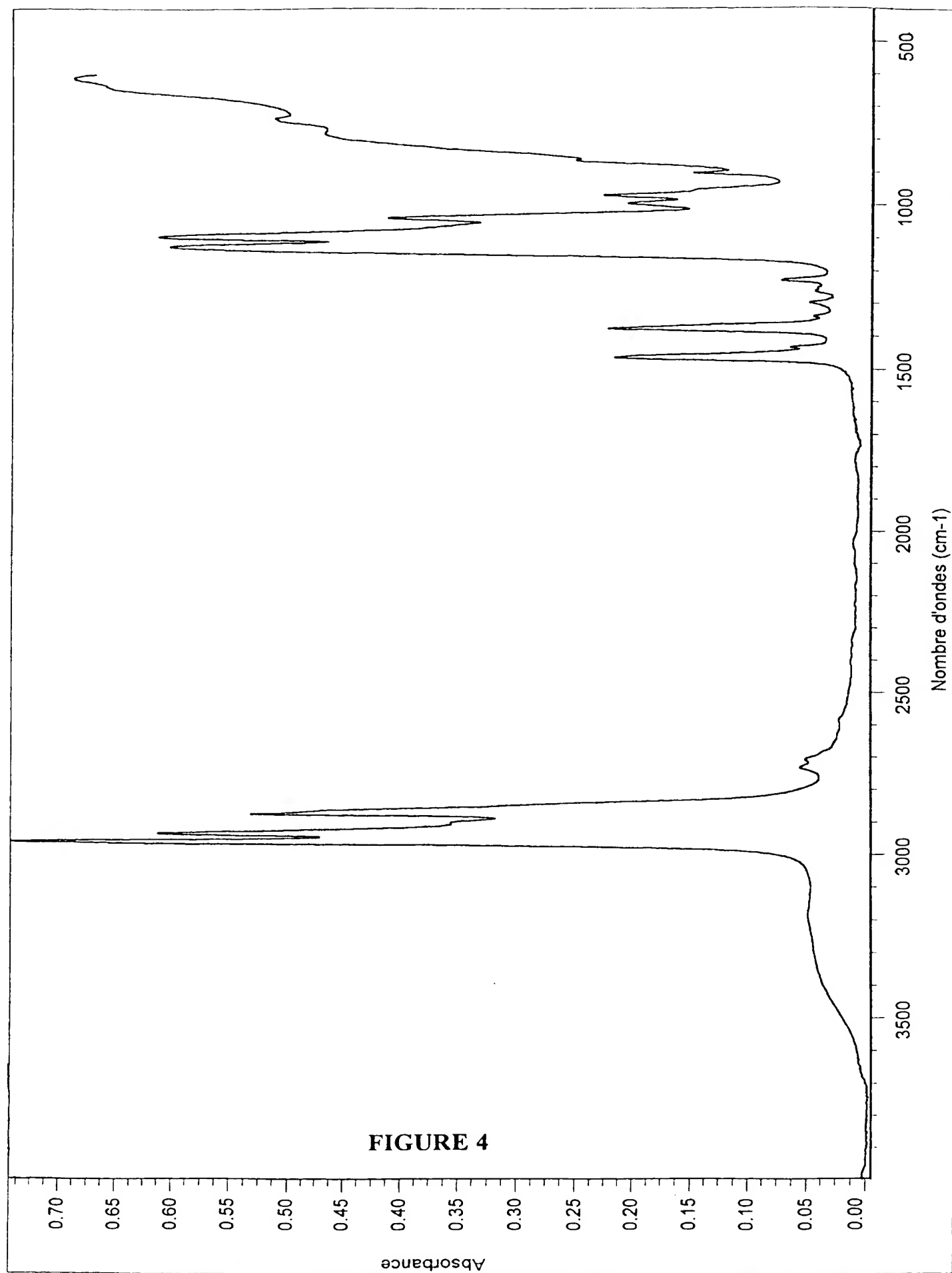
25 Les figures 5 à 9 montre l'évolution des bandes suivantes en fonction de la concentration de chaque constituants:

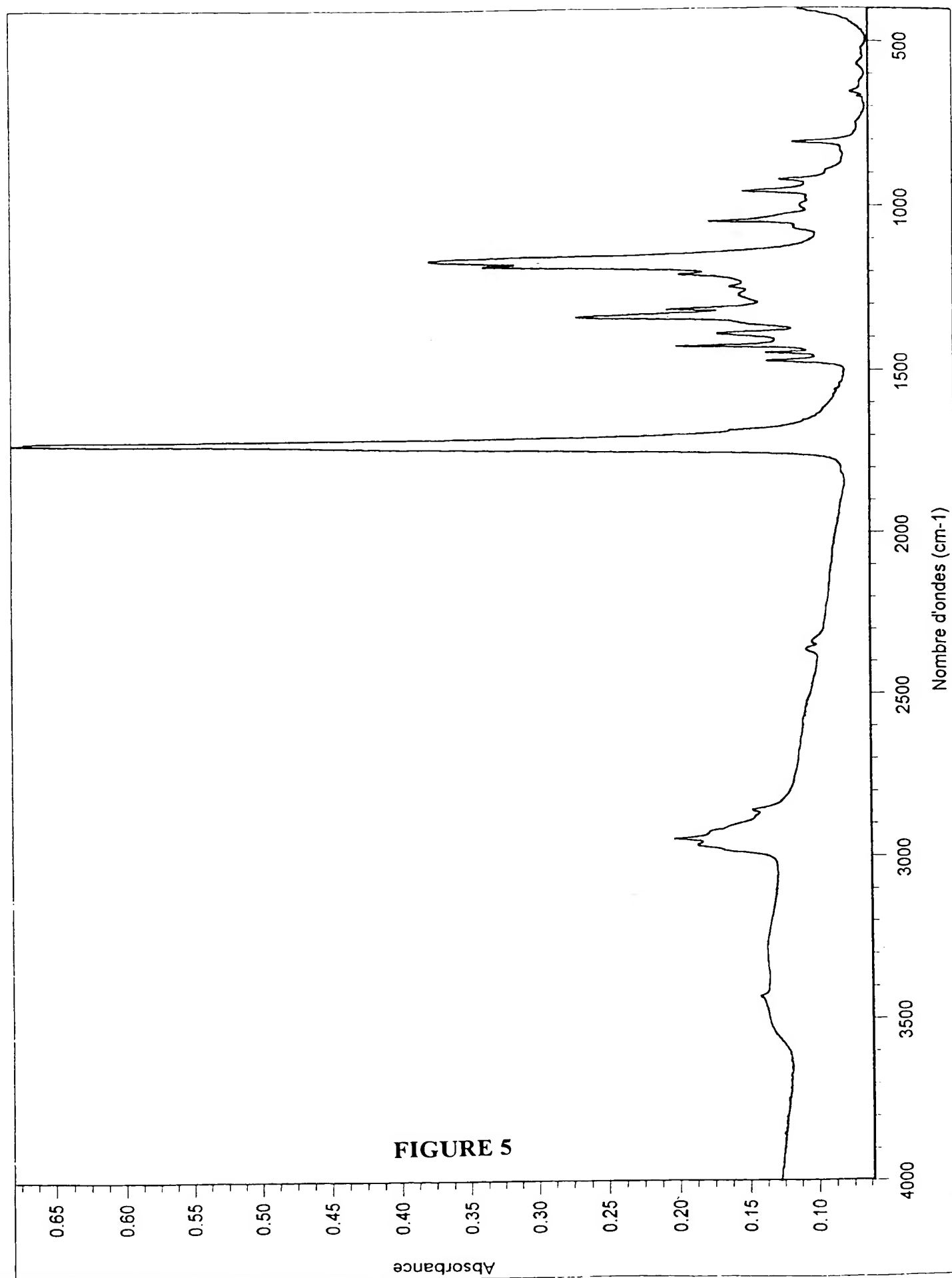
- la bande OH liée augmente en intensité avec la concentration en acide citrique,
- la bande ester/acide est difficilement interprétable quoique très nette. La définition
30 devient beaucoup plus claire lorsqu'on examine les bandes dans les zones concentrées telles que 2800-3600cm⁻¹ et 1700-1800cm⁻¹.

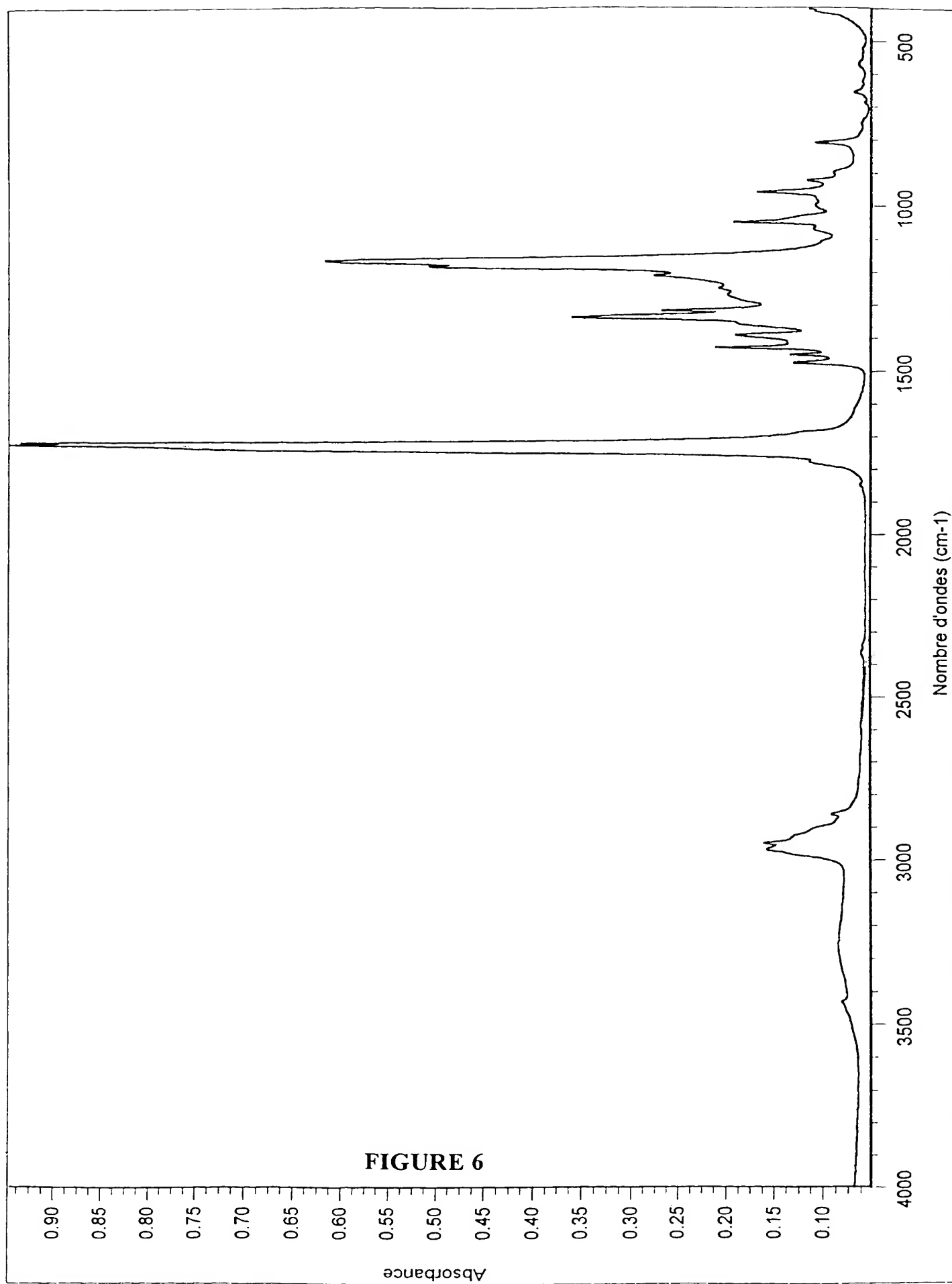


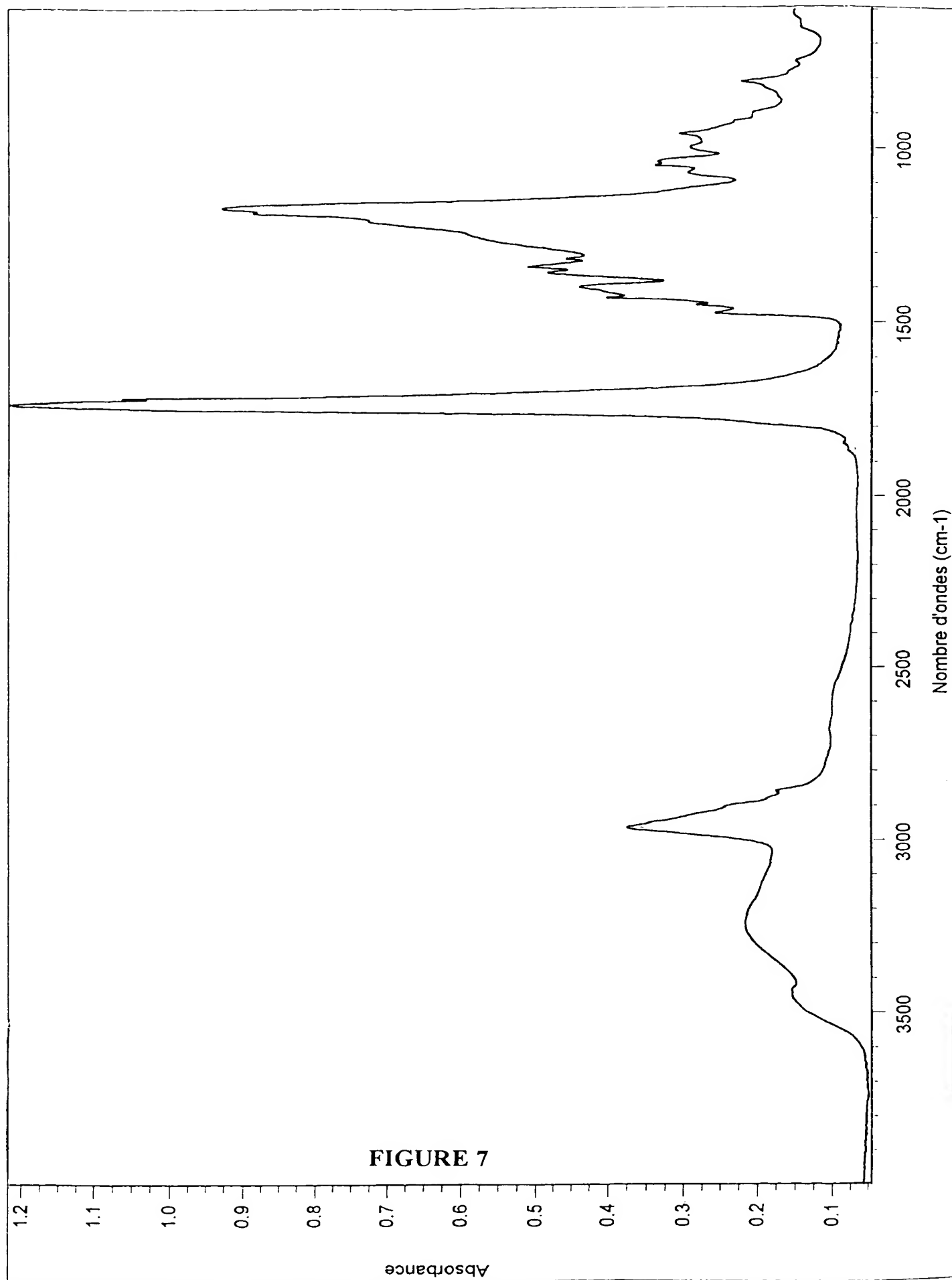


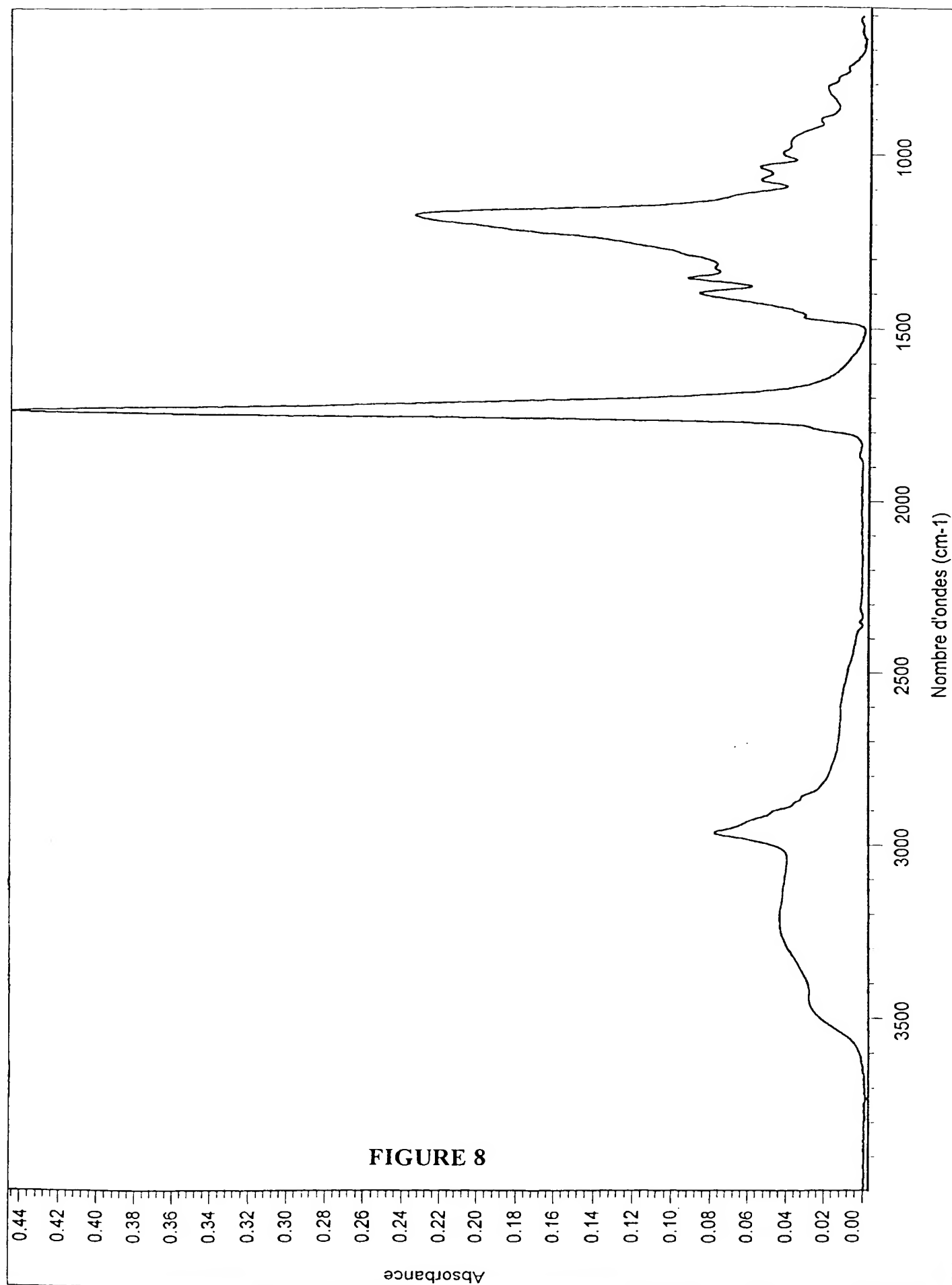


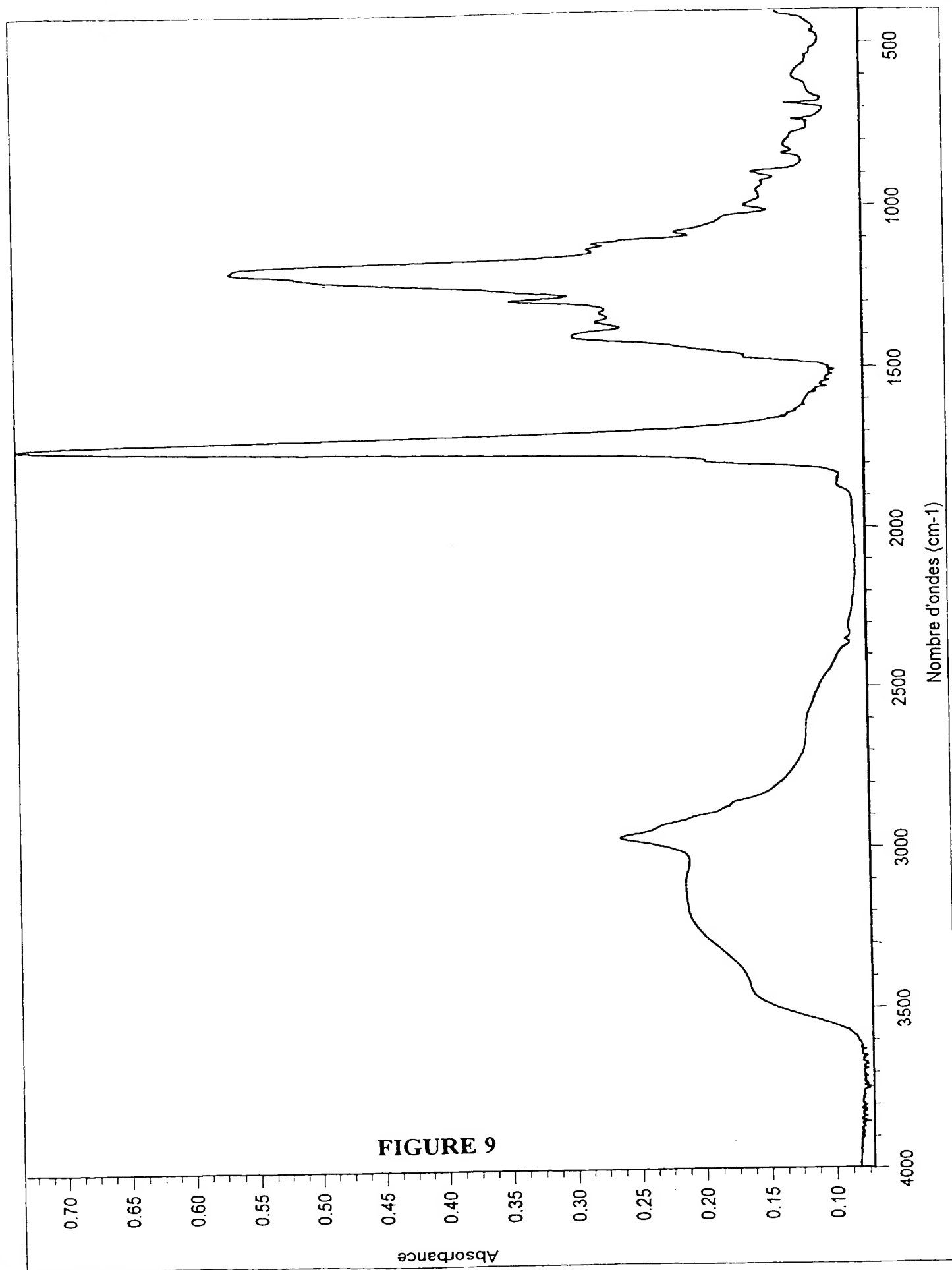












10/14

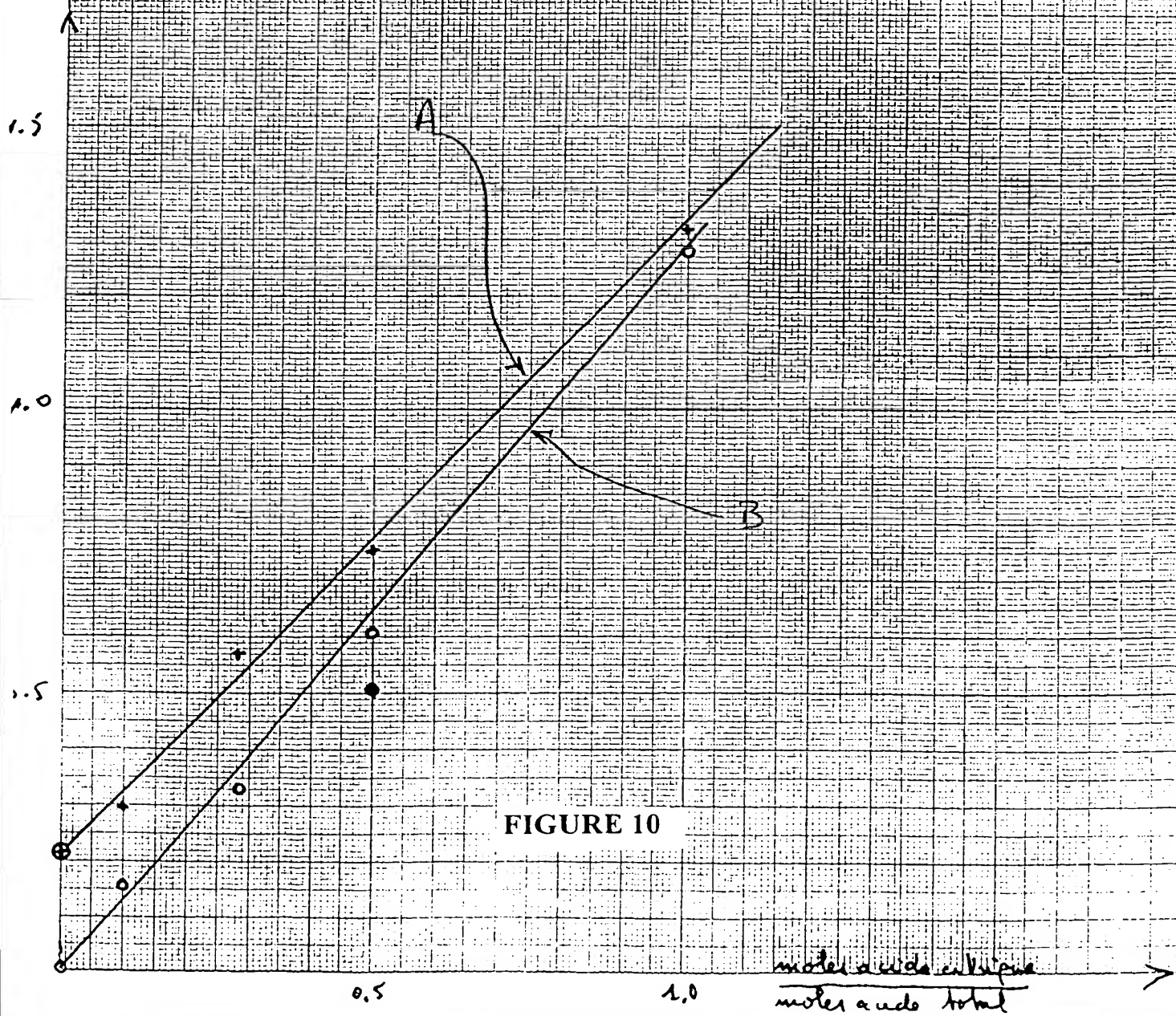


FIGURE 10

11/14

FIGURE 11

moles acid total

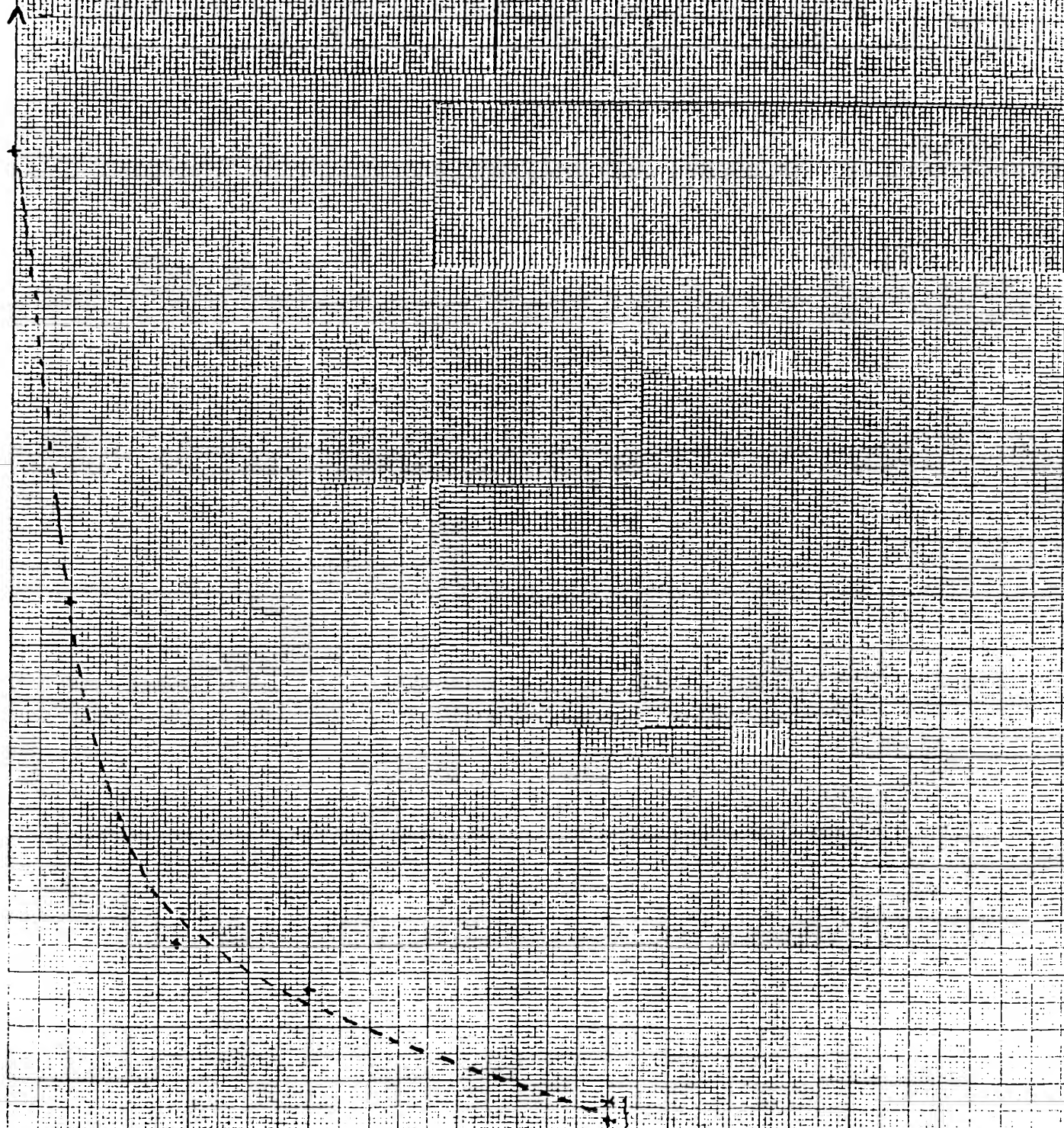
ison 0

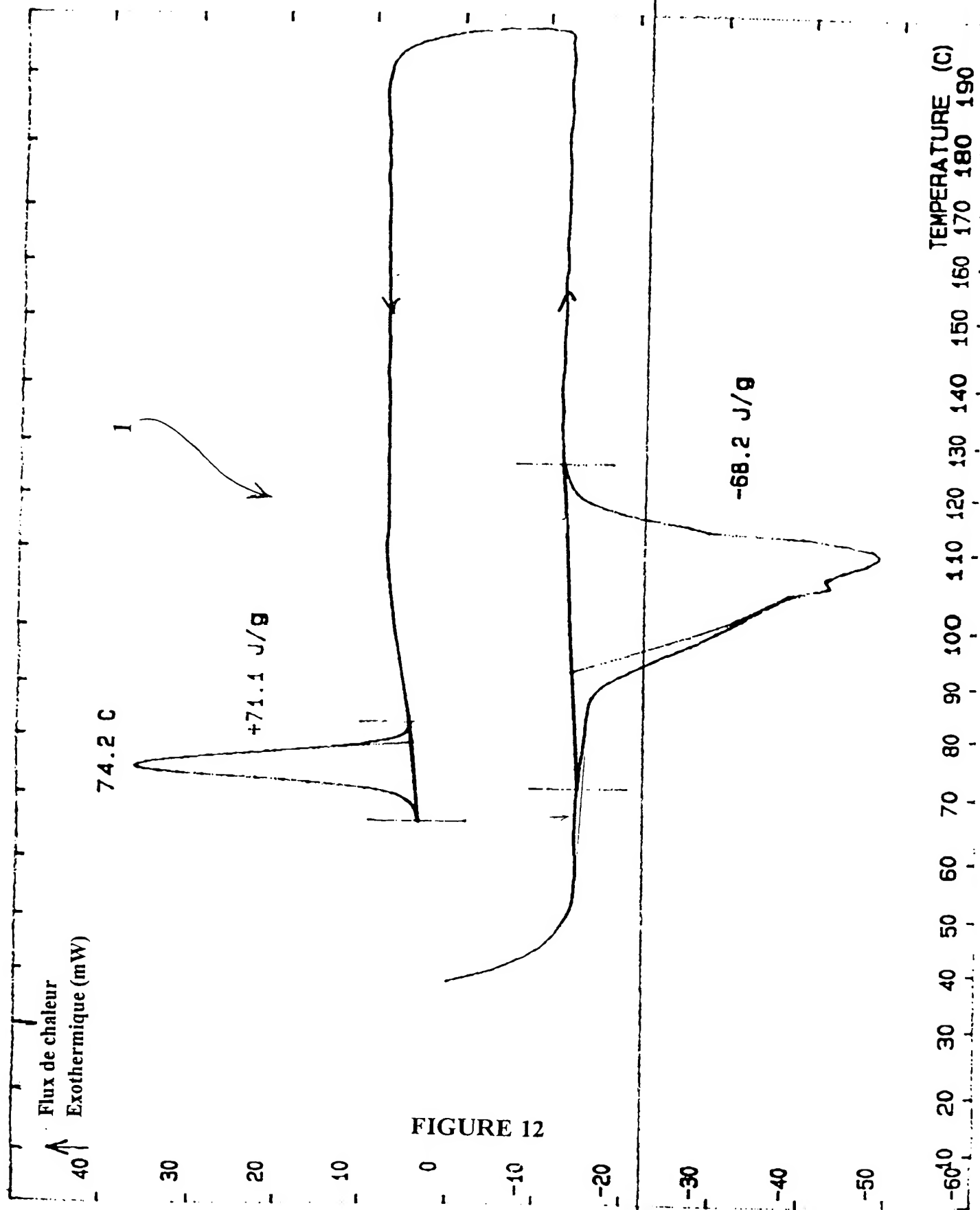
0.5

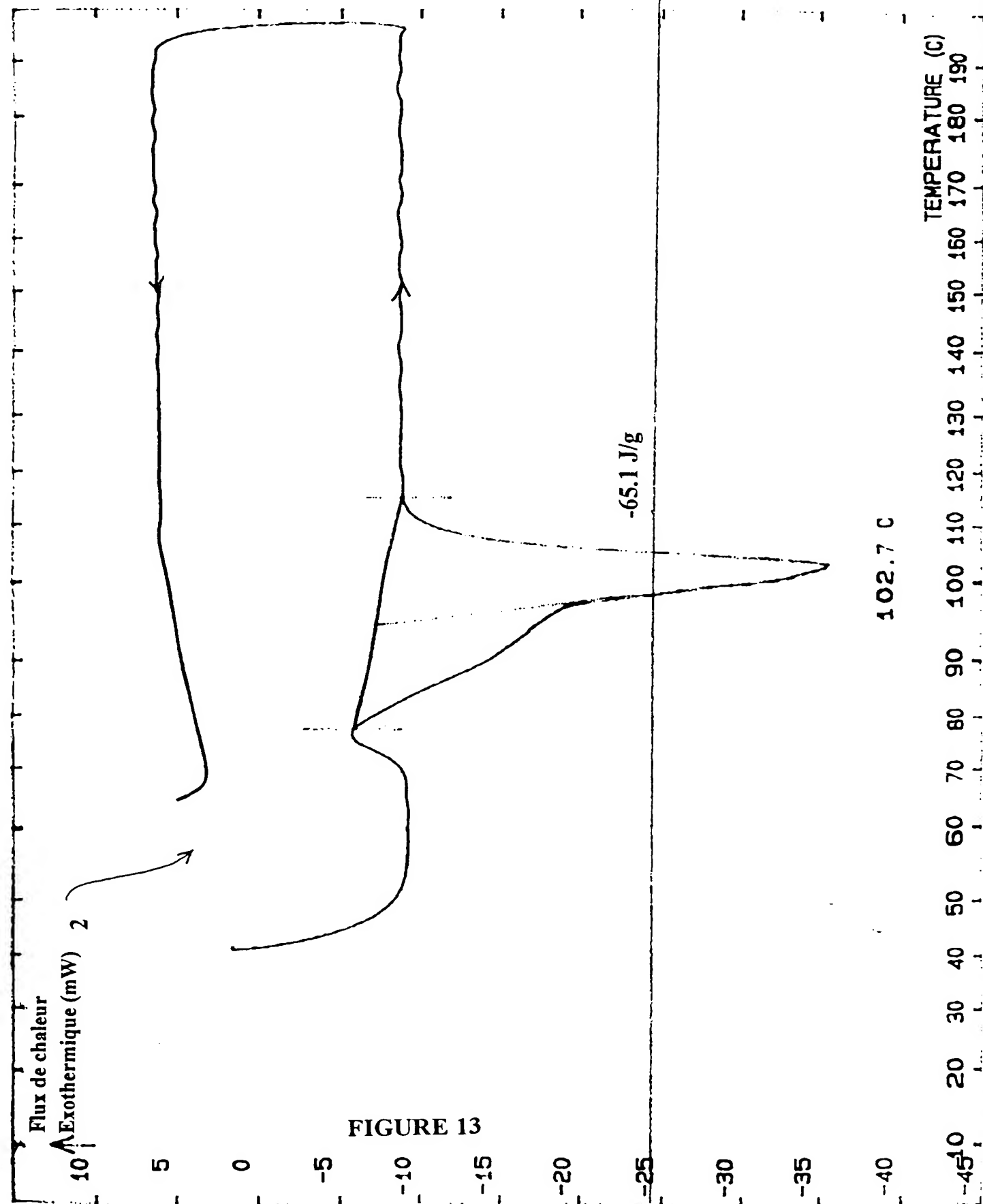
1

2

1







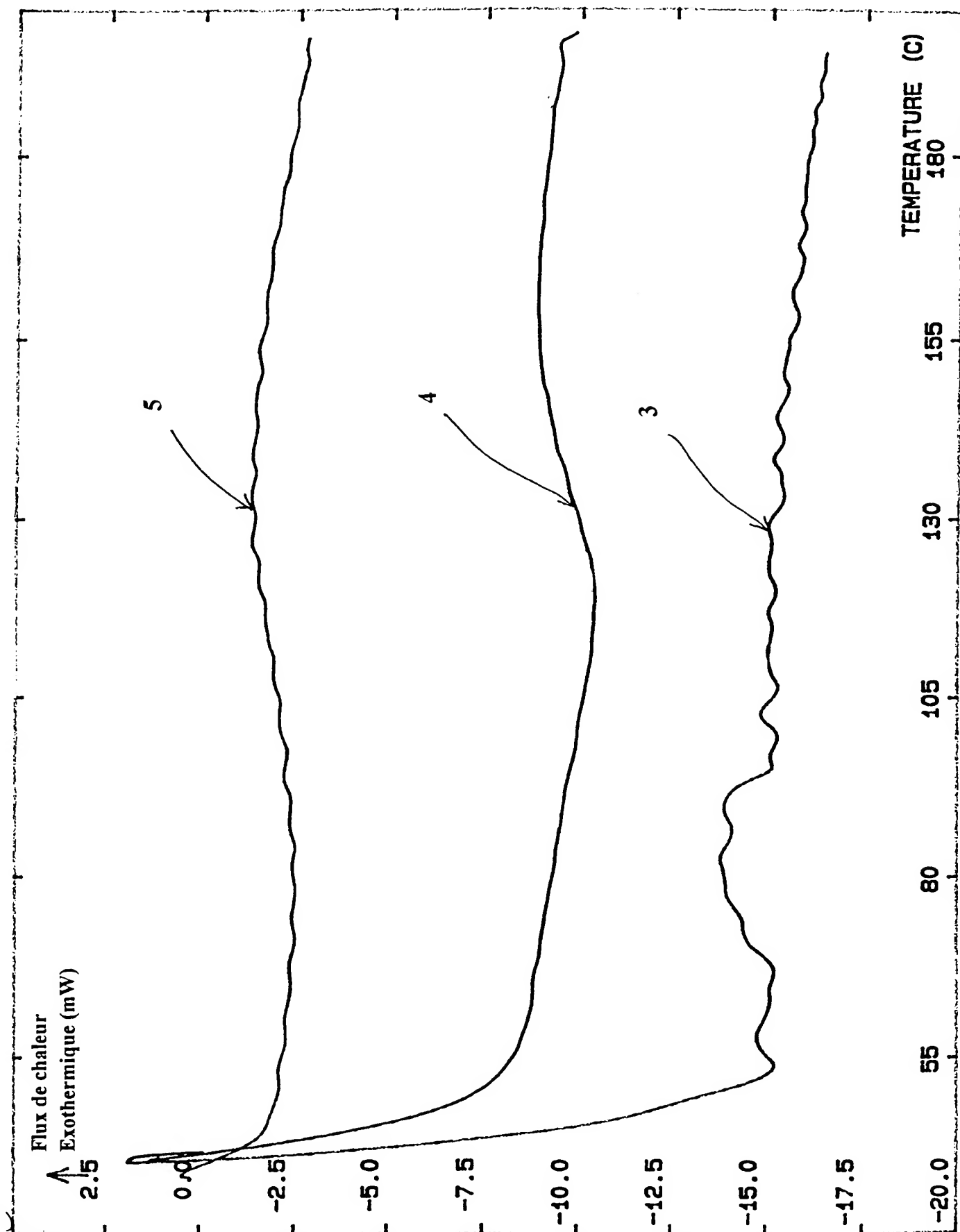


FIGURE 14

